

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-169249

(43)Date of publication of application : 14.06.2002

(51)Int.Cl. G03C 1/498

(21)Application number : 2000-369729 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 05.12.2000 (72)Inventor : FUKUI YASUTA  
YOSHIOKA YASUHIRO

## (54) HEAT DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE MATERIAL

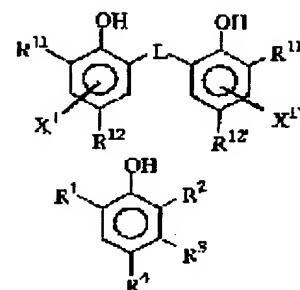
## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat developable photosensitive material used for a medical image or for a photomechanical process and giving an image having a good color tone (close to a pure black tone).

SOLUTION: In the heat developable photosensitive material containing at least one photosensitive silver halide, a non-photosensitive organic silver salt, a reducing agent for silver ions and a binder on one face of a support, (a) at least one polyphenol compound of formula (I) is contained as the reducing agent, (b) at least one hindered phenol compound of formula (II) is contained and (c) the molar ratio of the compound of the formula (II) to the compound of the formula (I) is 0.001-0.2.

- 式 ( I )

- 式 ( II )



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-169249

(P 2 0 0 2 - 1 6 9 2 4 9 A)

(43) 公開日 平成14年6月14日(2002.6.14)

| (51) Int. Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I        | テ-マ-コード (参考) |
|----------------------------|------|------------|--------------|
| G03C 1/498                 | 502  | G03C 1/498 | 502          |
|                            | 501  |            | 501          |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全41頁)

(21) 出願番号 特願2000-369729(P 2000-369729)

(22) 出願日 平成12年12月5日(2000.12.5)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 福井 康太

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 吉岡 康弘

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100095843

弁理士 釜田 淳爾 (外2名)

Fターム(参考) 2H123 AB00 AB03 AB23 AB28 BB00  
BB25 BB39 CB00 CB03

(54) 【発明の名称】 熱現像感光材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 医療画像用または写真製版用などに用いるための感光材料であって、色調が良い(純黒調に近くなる)画像が得られる熱現像感光材料を提供すること。

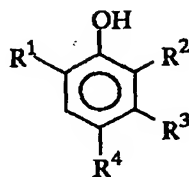
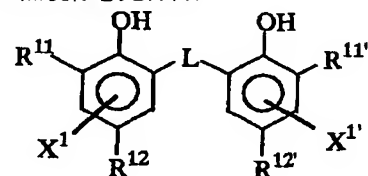
【解決手段】 支持体の一方面上に少なくとも1種類の感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、(a) 該還元剤として下記一般式(I)で表されるポリフェノール化合物の少なくとも1種を含有し、

(b) 下記一般式(II)で表されるヒンダートフェノー

一般式(II)

ル化合物の少なくとも1種を含有し、かつ(c)一般式(II)で表される化合物の一般式(I)で表される化合物に対する添加量比(モル比)が0.001~0.2であることを特徴とする熱現像感光材料。

一般式(I)



1

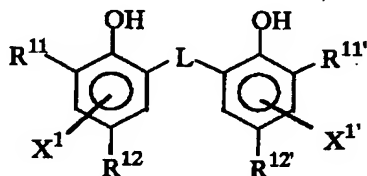
2

## 【特許請求の範囲】

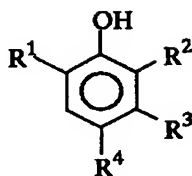
【請求項1】 支持体の一方面上に少なくとも1種類の感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、(a)該還元剤として下記一般式(I)で表されるポリフェノール化合物の少なくとも1種を含有し、(b)下記一般式(II)で表されるヒンダートフェノール化合物の少なくとも1種を含有し、かつ(c)一般式(II)で表される化合物の一般式(I)で表される化合物に対する添加量比(モル比)が0.001~0.2であることを特徴とする熱現像感光材料。

## 【化1】

一般式(I)



一般式(II)



(一般式(II)において、R<sup>1</sup>は置換または無置換のアルキル基を表す。R<sup>2</sup>は水素原子、置換又は無置換のアルキル基または置換又は無置換のアシルアミノ基を表すが、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は2-ヒドロキシフェニルメチル基であることはない。R<sup>3</sup>は水素原子または置換または無置換のアルキル基を表す。R<sup>4</sup>はベンゼン環に置換可能な置換基を表す。)

【請求項2】 一般式(II)で表される化合物の一般式(I)で表される化合物に対する添加量比(モル比)が0.005~0.1であることを特徴とする請求項1に記載の熱現像感光材料。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の熱現像感光材料を5~20秒の熱現像時間で処理することを特徴とする画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は熱現像感光材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、医療診断用フィルム分野や写真製版フィルム分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる医療診断用フィルムおよび写真製版用フィルムとして熱現

(一般式(I)において、R<sup>11</sup>およびR<sup>11'</sup>は各々独立に置換または無置換の炭素数1~20のアルキル基を表す。R<sup>12</sup>およびR<sup>12'</sup>は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基を表す。Lは-S-基または-CH(R<sup>13</sup>)-基を表す。R<sup>13</sup>は水素原子または置換または無置換の炭素数1~20のアルキル基を表す。X<sup>1</sup>およびX<sup>1'</sup>は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。)

## 【化2】

像感光材料に関する技術が必要とされている。これら熱現像感光材料によれば、溶液系の処理化学薬品を必要とせず、より簡単で環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。一般の画像形成材料の分野でも同様の要求はあるが、特に医療診断用画像は微細な描写が要求されるため鮮鋭性、粒状性に優れる高画質が必要であるうえ、診断のし易さの観点から冷黒調の画像が好まれる特徴がある。現在、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像の出力システムとしては満足できるものがない。

【0003】 一方、有機銀塩を利用した熱画像形成システムが、例えば、米国特許3152904号明細書、同3457075号明細書およびD. クロスタボーア(Kl osterboer)著「熱によって処理される銀システム(Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ(Imaging Processes and Materials)Neblette 第8版、J.スタージ(Sturge)、V.ウォールワース(Walworth)、A.シェップ(Shepp)編集、第9章、第279頁、1989年)に記載されている。特に、熱現像感光材料は、一般に、触媒活性量の光触媒(例えば、ハロゲン化銀)、還元剤、還元可能な銀塩(例えば、有機銀塩)、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層を有している。熱現像感光材料は、画像露光

30

40

50

後、高温（例えば 80℃以上）に加熱し、還元可能な銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。そのため、黒色の銀画像は、露光領域に形成される。米国特許 2910377 号明細書、特公昭 43-4924 号公報をはじめとする多くの文献に開示されている。

【0004】医療診断用画像では純黒調の色調が望まれるが、この有機銀塩を利用した熱画像形成システムで純黒調の色調を出すことが難しく、前述の色調剤等で色調を調整しているが、色調コントロールは十分ではなく改良が望まれている。また、救急病院等の用途から迅速現像による処理が望まれているが、迅速現像によって得られる画像は通常現像時間によって得られる画像より純黒調でない色調になってしまい、更なる色調改良の必要があった。

【0005】

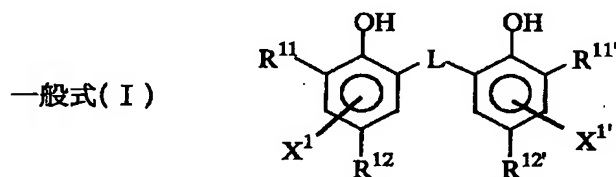
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記した従来技術の問題点を解消することを解決すべき課題としている。より具体的には本発明は、医療画像用または写真製

版用などに用いるための感光材料であって、色調が良い（純黒調に近くなる）画像が得られる熱現像感光材料を提供することを解決すべき課題とした。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討を進めた結果、特定の還元剤と特定の化合物を組み合わせる使用することによって、所期の効果を奏する好ましい熱現像感光材料を製造し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明によれば、支持体の一方面上に少なくとも 1 種類の感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、（a）該還元剤として下記一般式（I）で表されるポリフェノール化合物の少なくとも 1 種を含有し、（b）下記一般式（II）で表されるヒンダートフェノール化合物の少なくとも 1 種を含有し、かつ（c）一般式（II）で表される化合物の一般式（I）で表される化合物に対する添加量比（モル比）が 0.001～0.2 であることを特徴とする熱現像感光材料が提供される。

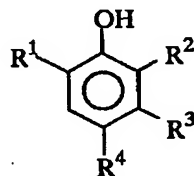
【化 3】



（一般式（I）において、 $R^{11}$  および  $R^{11'}$  は各々独立に置換または無置換の炭素数 1～20 のアルキル基を表す。 $R^{12}$  および  $R^{12'}$  は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基を表す。L は  $-S-$  基または  $-CH(R^{13})-$  基を表す。 $R^{13}$  は水素原子または置換または無置換の炭素数 1～20 のアルキル基を表す。 $X^1$  および  $X^{1'}$  は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。）

【化 4】

一般式 (II)



（一般式（II）において、 $R^1$  は置換または無置換のアルキル基を表す。 $R^2$  は水素原子、置換又は無置換のアルキル基または置換又は無置換のアシルアミノ基を表すが、 $R^1$ 、 $R^2$  は 2-ヒドロキシフェニルメチル基であることはない。 $R^3$  は水素原子または置換または無置換のアルキル基を表す。 $R^4$  はベンゼン環に置換可能な置換基を表す。）

【0007】好ましくは、一般式（II）で表される化合

物の一般式（I）で表される化合物に対する添加量比（モル比）は 0.005～0.1 である。本発明の別の側面によれば、本発明の熱現像感光材料を 5～20 秒の熱現像時間で処理することを特徴とする画像形成方法が提供される。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態について詳細に説明する。なお、本明細書において「～」はその前後に記載される数値をそれぞれ最小値および最大値として含む範囲を示す。本発明に用いることのできる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒（感光性ハロゲン化銀の潜像など）及び還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。このような非感光性の有機銀塩については、特開平 10-62899 号公報の段落番号 0048～0049、欧州特許公開第 0803764A1 号公報の第 18 頁第 24 行～第 19 頁第 37 行、欧州特許公開第 0962812A1 号公報、特開平 11-349591 号公報、特開 2000-7683 号公報、同 2000-72711 号公報等に記載されている。有機酸の銀塩、特に（炭素数が 10～30、好ましくは 15～28 の）長鎖脂肪族カルボン酸

の銀塩が好ましい。有機銀塩の好ましい例としては、ペヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カブロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、これらの混合物などを含む。本発明においては、これら有機銀塩の中でも、ペヘン酸銀含有率75モル%以上の有機酸銀を用いることが好ましい。

【0009】本発明の熱現像感光材料は非感光性有機銀塩を含む。本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はなく、針状、棒状、平板状、りん片状の何れでもよく、針状、りん片状が好ましく、特にりん片状が好ましい。本明細書において、りん片状の有機銀塩とは、次のようにして定義する。有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機酸銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短い方からa、b、cとした(cはbと同じであってもよい。)とき、短い方の数値a、bで計算し、次のようにしてxを求める。

$$x = b/a$$

このようにして200個程度の粒子についてxを求め、その平均値x(平均)としたとき、 $x(\text{平均}) \geq 1.5$ の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは $3.0 \geq x(\text{平均}) \geq 1.5$ 、より好ましくは $2.0 \geq x(\text{平均}) \geq 2.0$ である。因みに針状とは $1 \leq x(\text{平均}) < 1.5$ である。

【0010】りん片状粒子において、aはbとcを辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができる。aの平均は $0.01 \mu\text{m} \sim 0.23 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \mu\text{m} \sim 0.20 \mu\text{m}$ がより好ましい。c/bの平均は好ましくは1~6、より好ましくは1.05~4、さらに好ましくは1.1~3、特に好ましくは1.1~2である。有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の100分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては、例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。

【0011】本発明に用いられる有機酸銀の製造及びその分散法は、公知の方法等を適用することができる。例えば上記の特開平10-62899号公報、欧州特許公開第0803763A1号公報、欧州特許公開第0962812A1号公報、特開平11-349591号公報、特開2000-7683号公報、同2000-72

711号公報、特願平11-348228号明細書、同11-348229号明細書、同11-348230号明細書、同11-203413号明細書、特願2000-90093号明細書、同2000-195621号明細書、同2000-191226号明細書、同2000-213813号明細書、同2000-214155号明細書、同2000-191226号明細書等を参考にすることができる。

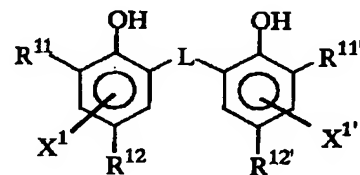
【0012】なお、有機銀塩の分散時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下するため、分散時には感光性銀塩を実質的に含まないことがより好ましい。本発明は、分散される水分散液中での感光性銀塩量は、その液中の有機酸銀塩1molに対し0.1mol%以下であり、積極的な感光性銀塩の添加は行わないものである。本発明において有機銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して感光材料を製造することが可能であるが、有機銀塩と感光性銀塩の混合比率は目的に応じて選べるが、有機銀塩に対する感光性銀塩の割合は1~30モル%の範囲が好ましく、更に3~20モル%、特に5~15モル%の範囲が好ましい。混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。本発明において有機銀塩は所望の量で使用できるが、銀量として $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましく、さらに好ましくは $1 \sim 3 \text{ g/m}^2$ である。

【0013】本発明の熱現像感光材料は、銀イオンのための還元剤を含む。銀イオン(有機銀塩)のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質(好ましくは有機物質)であってよい。このような還元剤は、特開平11-65021号公報の段落番号0043~0045や、欧州特許公開第0803764A1号公報の第7頁第34行~第18頁第12行に記載されている。本発明において用いる還元剤としてはビスフェノール類還元剤が好ましく、下記一般式(I)で表されるo位連結のポリフェノール化合物の少なくとも1種を使用する。

【0014】

【化5】

一般式(I)



【0015】一般式(I)において、R<sup>11</sup>およびR<sup>11'</sup>は各々独立に置換または無置換の炭素数1~20のアルキル基を表す。R<sup>12</sup>およびR<sup>12'</sup>は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基を表す。Lは-S-基または-CHR<sup>13</sup>-基を表す。R<sup>13</sup>は水素原子または置換または無置換の炭素数1~20のアルキル基を表す。

す。X<sup>1</sup> および X<sup>1'</sup> は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

【0016】一般式 (I) について詳細に説明する。R<sup>1</sup> および R<sup>1'</sup> は各々独立に置換または無置換の炭素数 1~20 のアルキル基である。アルキル基上の置換基は特に限定されることはないが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子等が挙げられる。R<sup>12</sup> および R<sup>12'</sup> は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基であり、X<sup>1</sup> および X<sup>1'</sup> も各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。それぞれベンゼン環に置換可能な基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルアミノ基が挙げられる。

【0017】L は -S- 基または -CHR<sup>13</sup>- 基を表す。R<sup>13</sup> は水素原子または炭素数 1~20 のアルキル基を表し、アルキル基は置換基を有していてもよい。R<sup>13</sup> の無置換のアルキル基の具体例はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基などが挙げられる。アルキル基の置換基の例は R<sup>11</sup> の置換基と同様で、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基などが挙げられる。

【0018】R<sup>11</sup> および R<sup>11'</sup> として好ましくは炭素数 3~15 の 2 級または 3 級のアルキル基であり、具体的にはイソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、tert-オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基などが挙げられる。R<sup>11</sup> および R<sup>11'</sup> としてより好ましくは炭素数 4~12 の 3 級アルキル基で、その中でも tert-ブチル基、tert-アミル基、

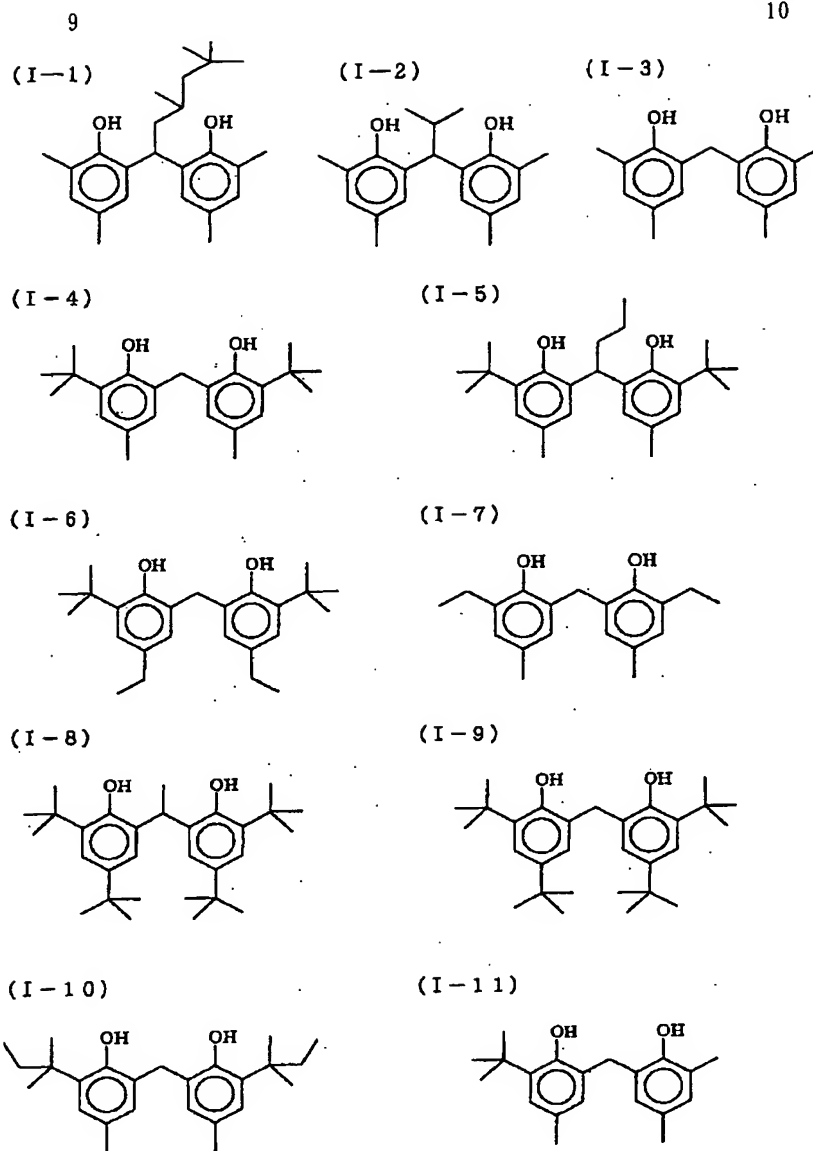
1-メチルシクロヘキシル基が更に好ましく、tert-ブチル基が最も好ましい。R<sup>12</sup> および R<sup>12'</sup> として好ましくは炭素数 1~20 のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基などが挙げられる。より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基である。

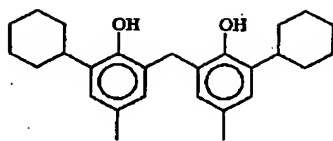
10 【0019】X<sup>1</sup> および X<sup>1'</sup> は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基で、より好ましくは水素原子である。L は好ましくは -CHR<sup>13</sup>- 基である。R<sup>13</sup> として好ましくは水素原子または炭素数 1~15 のアルキル基であり、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基が好ましい。R<sup>13</sup> として特に好ましいのは水素原子、メチル基、プロピル基またはイソプロピル基である。R<sup>13</sup> が水素原子である場合、R<sup>12</sup> および R<sup>12'</sup> は好ましくは炭素数 2~5 のアルキル基であり、エチル基、プロピル基がより好ましく、エチル基が最も好ましい。

20 【0020】R<sup>13</sup> が炭素数 1~8 の 1 級または 2 級のアルキル基である場合、R<sup>12</sup> および R<sup>12'</sup> はメチル基が好ましい。R<sup>13</sup> の炭素数 1~8 の 1 級または 2 級のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基が更に好ましい。R<sup>11</sup>、R<sup>11'</sup>、R<sup>12</sup> および R<sup>12'</sup> がいずれもメチル基である場合には、R<sup>13</sup> は 2 級のアルキル基であることが好ましい。この場合 R<sup>13</sup> の 2 級アルキル基としてはイソプロピル基、イソブチル基、1-エチルペンチル基が好ましく、イソプロピル基がより好ましい。以下に本発明において還元剤として用いられる一般式 (I) で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

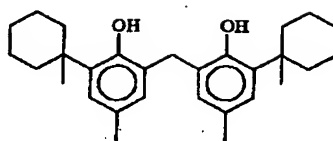
【0021】

【化 6】



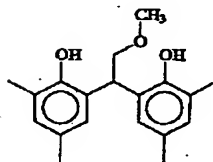
11  
(I-12)

(I-13)

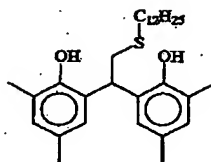


12

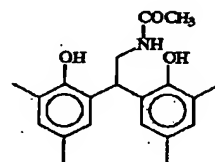
(I-14)



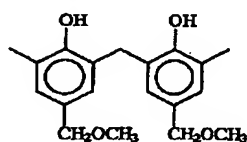
(I-15)



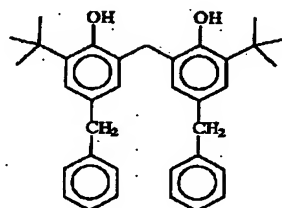
(I-16)



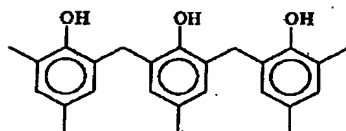
(I-17)



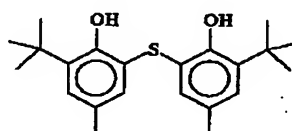
(I-18)



(I-19)



(I-20)



【0023】本発明において一般式(I)で表される化合物の添加量は0.01~5.0g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、0.1~3.0g/m<sup>2</sup>であることがより好ましく、画像形成層を有する面の銀1モルに対しては5~50%モル含まれることが好ましく、10~40%で含まれることがさらに好ましい。一般式(I)で表される化合物は画像形成層に含有させることが好ましい。一般式(I)で表される化合物は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。

【0024】また、固体微粒子分散法としては、一般式(I)で表される化合物の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作製する方法が挙げられる。

尚、その際に保護コロイド(例えば、ポリビニルアルコ

ール)、界面活性剤(例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム(3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物)などのアニオン性界面活性剤)を用いてもよい。水分散物には防腐剤(例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩)を含有させることができる。

【0025】次に、一般式(II)について詳細に説明する。一般式(II)において、R<sup>1</sup>は置換または無置換のアルキル基を表す。一般式(II)において、R<sup>2</sup>が水素原子以外の置換基である場合にはR<sup>1</sup>はアルキル基を表す。アルキル基としては炭素数1~30のアルキル基が好ましく、アルキル基は無置換でも置換基を有していてもよい。無置換のアルキル基としては具体的にはメチル、エチル、ブチル、オクチル、イソプロピル、tert-ブチル、tert-オクチル、tert-アミル、sec-ブチル、シクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル基などが好ましく、イソプロピル基よりも立体的に大きな基(例えば、イソプロピル基、イソノニル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、tert-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、アダマンチル基など)であることが好ましく、その中でも3級アルキル基であ

30

40

50



るtert-ブチル、tert-オクチル、tert-アミル基などが特に好ましい。R<sup>1</sup>が置換基を有する場合の置換基としてはハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基などが挙げられる。

【0026】R<sup>2</sup>は水素原子、置換又は無置換のアルキル基または置換又は無置換のアシルアミノ基を表す。R<sup>2</sup>が示すアルキル基は炭素数1～30のアルキル基が好ましく、R<sup>2</sup>が示すアシルアミノ基は炭素数1～30のアシルアミノ基が好ましい。アルキル基の説明はR<sup>1</sup>と同様である。アシルアミノ基は無置換であっても置換基を有していてもよく、具体的には、アセチルアミノ基、アルコシアセチルアミノ基、アリールオシアセチルアミノ基などが挙げられる。R<sup>2</sup>として好ましくは水素原子または無置換の炭素数1～24のアルキル基であり、具体的にはメチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基が挙げられる。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は2-ヒドロキシフェニルメチル基であることはない。

【0027】R<sup>3</sup>は水素原子または置換または無置換のアルキル基を表す。R<sup>3</sup>が示すアルキル基は炭素数1～30のアルキル基が好ましく、アルキル基の説明はR<sup>1</sup>

と同様である。R<sup>3</sup>として好ましくは、水素原子または無置換の炭素数1～24のアルキル基で、具体的にはメチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基が挙げられる。また、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>はいずれか一方は水素原子であることが好ましい。

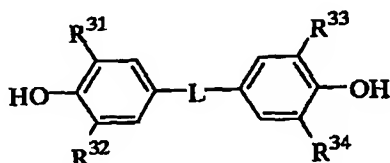
【0028】R<sup>4</sup>はベンゼン環に置換可能な基を表し、例えば、一般式(I)の化合物のR<sup>1'</sup>およびR<sup>1''</sup>で説明したのと同様の基である。R<sup>4</sup>として好ましいのは置換または無置換の炭素数1～30のアルキル基、炭素数2～30のオキシカルボニル基であり、炭素数1～24のアルキル基がより好ましい。アルキル基の置換基としてはアリール基、アミノ基、アルコキシ基、オキシカルボニル基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、イミド基、ウレイド基などがあげられ、アリール基、アミノ基、オキシカルボニル基、アルコキシ基がより好ましい。これらのアルキル基の置換基はさらにこれらの置換基で置換されていてもよい。

【0029】あるいは、R<sup>4</sup>は、一般式(II)の化合物が以下に説明する一般式(III)の化合物となるような置換基を示す。即ち、一般式(II)の化合物の中でさらに好ましい構造は一般式(III)で表される。

【0030】

【化8】

一般式(III)



【0031】R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>、R<sup>33</sup>およびR<sup>34</sup>は各々独立に置換または無置換の炭素数1～20のアルキル基である。アルキル基上の置換基は特に限定されることはないが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子等が挙げられる。R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>、R<sup>33</sup>およびR<sup>34</sup>においては、イソプロピル基よりも立体的に大きな基(例えば、イソプロピル基、イソノニル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、tert-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、アダマ

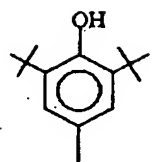
ンチル基など)が少なくとも一つ存在することが好ましく、さらに好ましくは2つ以上存在する。イソプロピル基よりも立体的に大きなとしては3級アルキル基であるtert-ブチル、tert-オクチル、tert-アミル基などが特に好ましい。一般式(III)におけるLは、一般式

(I)のLについて説明したものと同様である。以下に本発明で用いることができる一般式(II)又は一般式(III)の化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

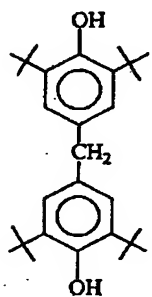
【0032】

【化9】

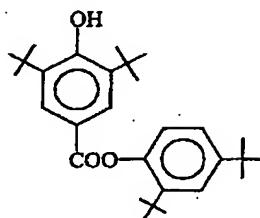
( II - 1 )



( II - 3 )

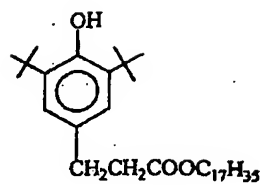


( II - 5 )

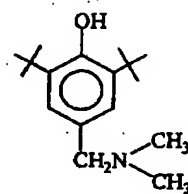


[ 0 0 3 3 ]

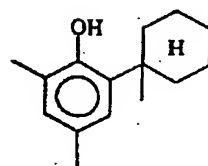
( II - 2 )



( II - 4 )



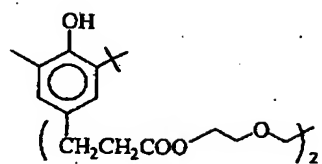
( II - 6 )



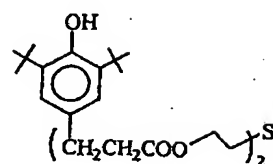
[ 化 1 0 ]

17

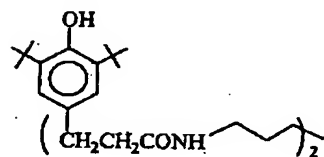
( II - 7 )



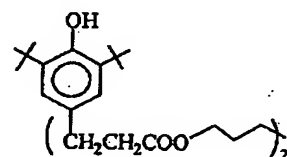
( II - 8 )



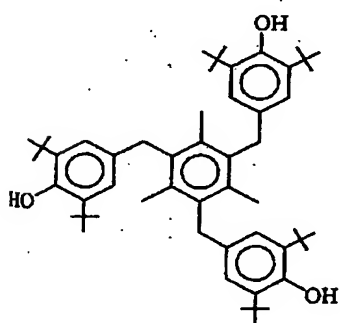
( II - 9 )



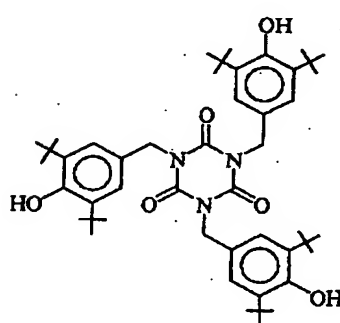
( II - 10 )



( II - 11 )



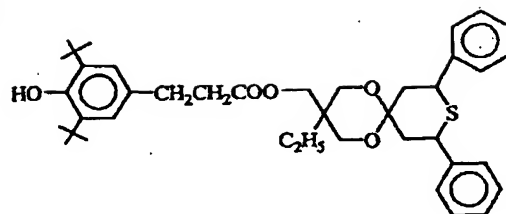
( II - 12 )



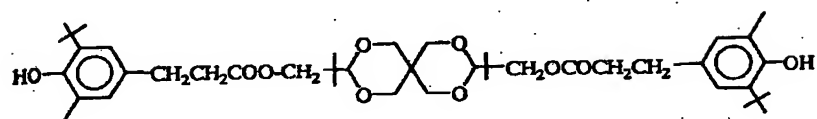
[ 0 0 3 4 ]

[ 化 1 1 ]

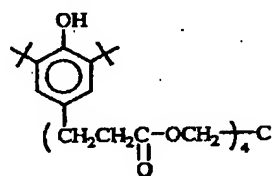
19  
( II -13 )



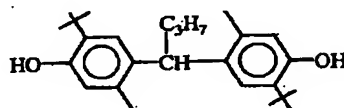
( II -14 )



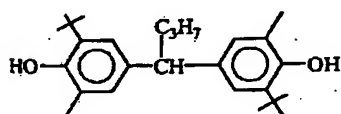
( II -15 )



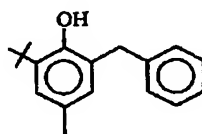
( II -16 )



( II -17 )



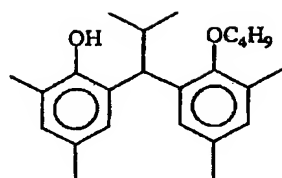
( II -18 )



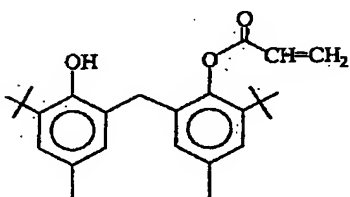
[ 0 0 3 5 ]

[ 化 1 2 ]

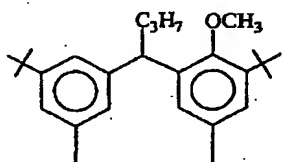
21  
( II - 19 )



( II - 21 )

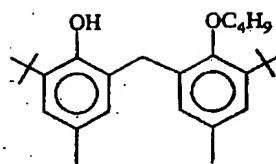


( II - 23 )

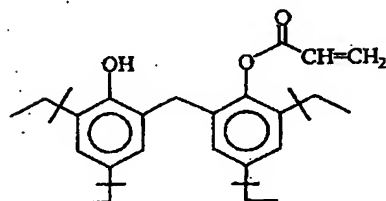


[ 0 0 3 6 ]

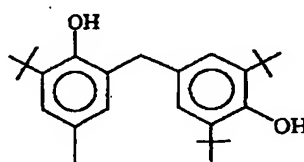
( II - 20 )



( II - 22 )



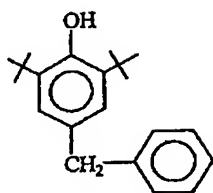
( II - 24 )



[ 化 1 3 ]

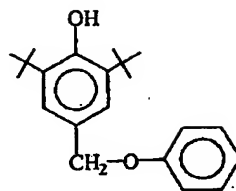
23

( II - 25 )

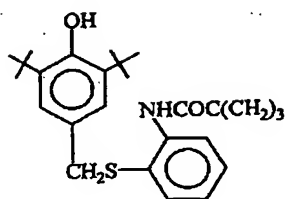


24

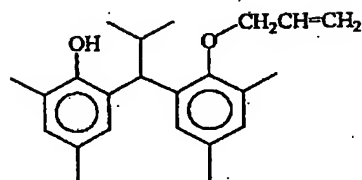
( II - 26 )



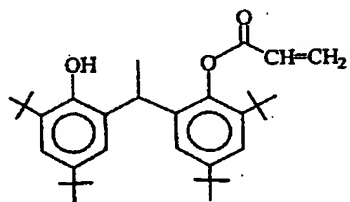
( II - 27 )



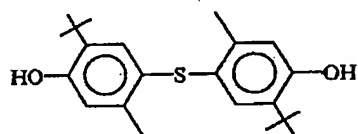
( II - 28 )



( II - 29 )



( II - 30 )

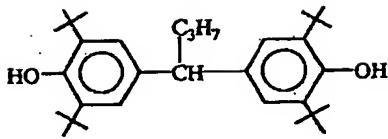


【 0 0 3 7 】

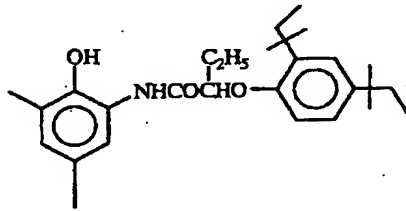
【 化 1 4 】

25

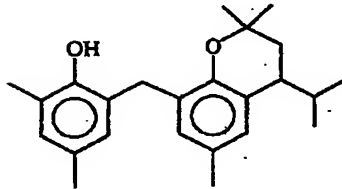
( II-31 )



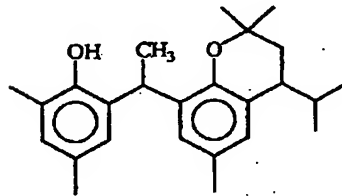
( II-32 )



( II-33 )



( II-34 )

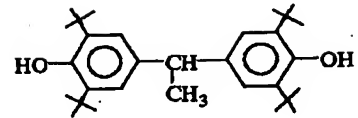


【 0 0 3 8 】

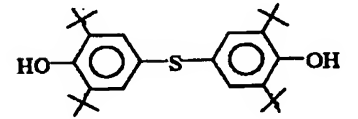
【 化 1 5 】

26

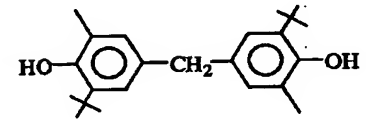
( II-35 )



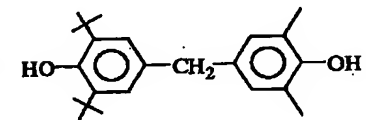
( II-36 )



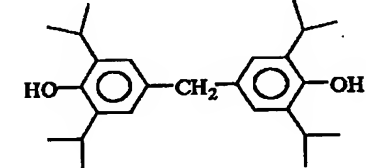
( II-37 )



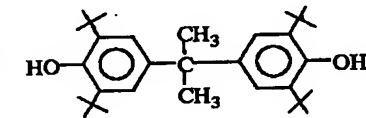
( II-38 )



( II-39 )



( II-40 )



【 0 0 3 9 】 一般式(II)又は一般式(III)で表される化合物の添加方法としては、一般式(I)で表される化合物の添加方法と同様の方法で添加することができ、溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散形態など、任意の方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。

【 0 0 4 0 】 一般式(II)の化合物(ヒンダードフェノール化合物)(一般式(III)の化合物も含まれる)の一般式(I)の化合物(o位連結のポリフェノール)に対する添加量比(モル比)は、  
一般式(II)又は(III)の化合物/一般式(I)の化合物(モル比) = 0.001~0.2  
の範囲であり、好ましくは0.005~0.1の範囲であり、さらに好ましくは0.008~0.05の範囲である。

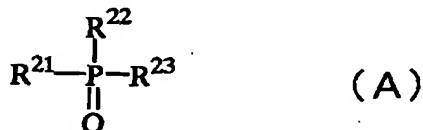
【 0 0 4 1 】 一般式(I)の化合物、及び一般式(II)又は(III)の化合物は、有機銀塩を含有する画像形成層に含有させることが好ましいが、一方を画像形成層に他方をその隣接層する非画像形成層に含有させてもよく、両者を非画像形成層に含有させてもよい。また、画像形成層が複数層で構成されている場合にそれぞれ別層に含有させてもよい。本発明の熱現像感光材料では、現像促進剤として特願平11-73951号明細書に記載の式

(A) で表されるフェノール誘導体が好ましく用いられる。

【0042】本発明における還元剤が芳香族性の水酸基(−OH)を有する場合、特に前述のビスフェノール類の場合には、これらの基と水素結合を形成することが可能な基を有する非還元性の化合物を併用することが好ましい。水酸基またはアミノ基と水素結合を形成する基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。その中でも好ましいのはホスホリル基、スルホキシド基、アミド基(但し、>N−H基を持たず、>N−Ra(RaはH以外の置換基)のようにブロックされている。)、ウレタン基(但し、>N−H基を持たず、>N−Ra(RaはH以外の置換基)のようにブロックされている。)、ウレイド基(但し、>N−H基を持たず、>N−Ra(RaはH以外の置換基)のようにブロックされている。)を有する化合物である。本発明で特に好ましく用いることができる水素結合性の化合物は下記一般式(A)で表される化合物である。

【0043】

【化16】



【0044】一般式(A)においてR<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>及びR<sup>23</sup>は各々独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよい。R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>及びR<sup>23</sup>が置換基を有する場合の置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基などが挙げられ、置換基として好ましいのはアルキル基またはアリール基で、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、tert-オクチル基、フェニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシルオキシフェニル基などが挙げられる。

【0045】R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>及びR<sup>23</sup>のアルキル基としては炭素数1〜20の直鎖、分枝鎖、環状またはこれらの組み合わせの置換又は未置換のアルキル基が好ましく、具体的にはメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、tert-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などが挙げられる。アリール基

としては、炭素数6〜20の単環又は多環の置換又は未置換のアリール基が好ましく、具体的にはフェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-tert-オクチルフェニル基、4-アニシジル基、3,5-ジクロロフェニル基などが挙げられる。

【0046】アルコキシ基としては炭素数1〜20の直鎖、分枝鎖、環状またはこれらの組み合わせの置換又は未置換のアルコキシ基が好ましく、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。アリールオキシ基としては炭素数6〜20のアリールオキシ基が好ましく、フェノキシ基、クレジルオキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ピフェニルオキシ基等が挙げられる。アミノ基としては炭素数0〜20のアミノ基が好ましく、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、N-メチル-N-ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基等が挙げられる。

【0047】ヘテロ環基としては、N、OまたはS原子の少なくとも一つを含む3ないし10員の飽和もしくは不飽和のヘテロ環基であり、これらは単環であってもよいし、さらに他の環と縮合環を形成してもよい。ヘテロ環基中のヘテロ環の具体例としては、例えばピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルフォリン、チオフェン、フラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ビリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、ベンズセレナゾール、インドレニン、テトラザインデンなどが挙げられる。

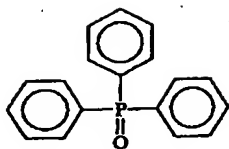
【0048】R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>及びR<sup>23</sup>としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましい。本発明の効果の点では、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>及びR<sup>23</sup>のうち少なくとも一つ以上がアルキル基またはアリール基であることが好ましく、二つ以上がアルキル基またはアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手することができるという点では、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>及びR<sup>23</sup>が同一の基である場合が好ましい。以下に本発明で用いることができる一般式(A)の化合物をはじめとする水素結合性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。



【 0049 】

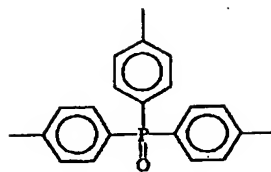
29

(A-1)

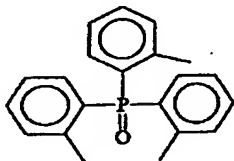


【化 17】

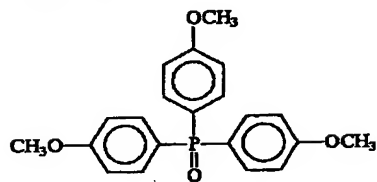
(A-2)



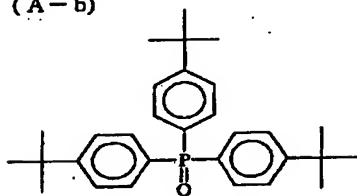
(A-3)



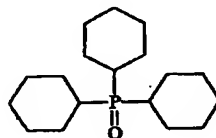
(A-4)



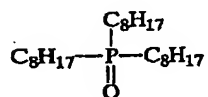
(A-5)



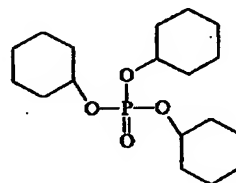
(A-6)



(A-7)

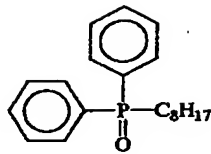


(A-8)

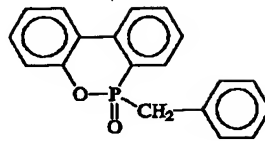


【 0050 】

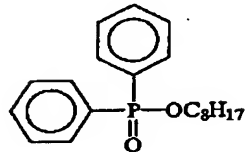
【化 18】

31  
(A-9)

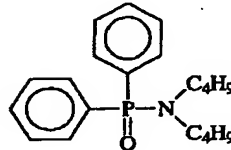
(A-10)



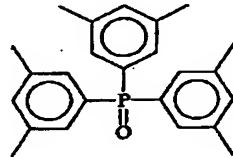
(A-11)



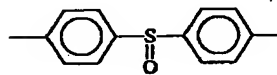
(A-12)



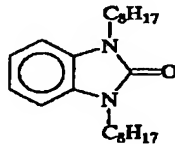
(A-13)



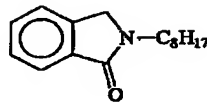
(A-14)



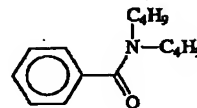
(A-15)



(A-16)



(A-17)



【0051】水素結合性化合物の具体例は上述の他に特願2000-192191号明細書、同2000-194811号明細書に記載のものが挙げられる。一般式

(A) の化合物は、還元剤と同様に溶液形態、乳化分散形態、固体分散微粒子分散物形態で塗布液に含有せしめ、感光材料中で使用することができる。本発明で用いる水素結合性化合物は、溶液状態でフェノール性水酸基、アミノ基を有する化合物と水素結合性の錯体を形成しており、還元剤と水素結合性化合物（好ましくは、一般式(A)の化合物）との組み合わせによっては錯体として結晶状態で単離することができる。このようにして単離した結晶粉体を固体分散微粒子分散物として使用することは安定した性能を得る上で特に好ましい。また、還元剤と水素結合性化合物（好ましくは、一般式(A)の化合物）を粉体で混合し、適当な分散剤を使って、サンドグライNDERミル等で分散時に錯形成させる方法も好ましく用いることができる。水素結合性化合物（好ましくは、一般式(A)の化合物）は還元剤に対して、1

好ましくは10～150モル%の範囲で、さらに好ましくは30～100モル%の範囲である。

【0052】本発明の熱現像感光材料は、少なくとも1種類の感光性ハロゲン化銀を含む。本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀を用いることができる。その中でも臭化銀およびヨウ臭化銀が好ましい。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造として好ましいものは2～5重構造であり、より好ましくは2～4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。また塩化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【0053】感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許

第3, 700, 458号明細書に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。また、特開平11-119374号公報の段落番号0217~0224に記載されている方法、特願平11-98708号明細書、特願2000-42336号明細書記載の方法も好ましい。

【0054】感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく、具体的には0.20 $\mu$ m以下、より好ましくは0.01 $\mu$ m~0.15 $\mu$ m、更に好ましくは0.02 $\mu$ m~0.12 $\mu$ mがよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子の投影面積（平板粒子の場合は主平面の投影面積）と同面積の円像に換算したときの直径をいう。ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子が好ましい。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が低い{100}面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数{100}面の比率は増感色素の吸着における{111}面と{100}面との吸着依存性を利用したT.Tani;J.Imaging Sci.,29,165(1985年)に記載の方法により求めることができる。

【0055】本発明においては、六シアノ金属錯体を粒子最表面に存在させたハロゲン化銀粒子が好ましい。六シアノ金属錯体としては、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{3-}$ などが挙げられる。本発明においては六シアノFe錯体が好ましい。六シアノ金属錯体は、水溶液中でイオンの形で存在するので対陽イオンは重要ではないが、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈澱操作に適合しているナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン（例えばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラ(n-ブチル)アンモニウムイオン）を用いることが好ましい。

【0056】六シアノ金属錯体は、水の他に水と混和しうる適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒やゼラチンと混和して添加することが

できる。六シアノ金属錯体の添加量は、銀1モル当たり $1 \times 10^{-4}$ モル~ $1 \times 10^{-3}$ モルが好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-4}$ モル~ $1 \times 10^{-3}$ モルである。六シアノ金属錯体をハロゲン化銀粒子最表面に存在させるには、六シアノ金属錯体を、粒子形成に使用する硝酸銀水溶液を添加終了した後、硫黄増感、セレン増感およびテルル増感のカルコゲン増感や金増感等の貴金属増感を行う化学増感工程の前までの仕込工程終了前、水洗工程中、分散工程中、または化学増感工程前に直接添加する。ハロゲン化銀微粒子を成長させないためには、粒子形成後速やかに六シアノ金属錯体を添加することが好ましく、仕込工程終了前に添加することが好ましい。

【0057】尚、六シアノ金属錯体の添加は、粒子形成をするために添加する硝酸銀の総量の96質量%を添加した後から開始してもよく、98質量%添加した後から開始するのがより好ましく、99質量%添加した後が特に好ましい。これら六シアノ金属錯体を粒子形成の完了する直前の硝酸銀水溶液を添加した後に添加すると、ハロゲン化銀粒子最表面に吸着することができ、そのほとんどが粒子表面の銀イオンと難溶性の塩を形成する。この六シアノ鉄(II)の銀塩は、AgIよりも難溶性の塩であるため、微粒子による再溶解を防ぐことができ、粒子サイズが小さいハロゲン化銀微粒子を製造することが可能となった。

【0058】本発明で用いる感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表（第1~18族までを示す）の第8族~第10族の金属または金属錯体を含有することができる。周期律表の第8族~第10族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくは、ロジウム、ルテニウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し $1 \times 10^{-3}$ モルから $1 \times 10^{-1}$ モルの範囲が好ましい。これらの重金属や金属錯体及びそれらの添加法については特開平7-225449号公報、特開平11-65021号公報段落番号0018~0024、特開平11-119374号公報段落番号00227~00240に記載されている。

【0059】さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に含有することのできる金属原子（例えば $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ）、ハロゲン化銀乳剤の脱塩法や化学増感法については特開平11-84574号公報段落番号0046~0050、特開平11-65021号公報段落番号0025~0031、特開平11-119374号公報段落番号00242~00250に記載されている。本発明に用いる感光性ハロゲン化銀乳剤に含有されるゼラチンとしては、種々のゼラチンが使用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持するために、分子量が500~60,000の低分子量ゼラチンを使用することが好ましい。これらの低分子量ゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の

分散時に使用してもよいが、脱塩処理後の分散時に使用することが好ましい。

【0060】本発明に適用できる増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。増感色素及び添加法については、特開平11-65021号公報の段落番号0103~0109、特開平10-186572号公報一般式(I1)で表される化合物、特開平11-119374号公報の一般式

(I)で表される色素及び段落番号0106、米国特許第5,510,236号明細書、同第3,871,887号明細書の実施例5に記載の色素、特開平2-96131号公報、特開昭59-48753号公報に開示されている色素などが挙げられ、また欧州特許公開第0803764A1号公報の第19頁第38行~第20頁第35行、特願2000-86865号明細書、特願2000-102560号明細書、特願2000-205399号明細書等に記載されている。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。本発明において増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、脱塩工程後、塗布までの時期が好ましく、より好ましくは脱塩後から化学熟成の開始前までの時期である。本発明における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、感光性層のハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6}$ ~ $10^{-1}$ モルが好ましく、さらに好ましくは $10^{-4}$ ~ $10^{-1}$ モルである。

【0061】本発明は分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いることができる。本発明に用いる強色増感剤としては、欧州特許公開第587,338号公報、米国特許第3,877,943号明細書、同第4,873,184号明細書、特開平5-341432号公報、同11-109547号公報、同10-111543号公報等に記載の化合物が挙げられる。

【0062】本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、硫黄増感法、セレン増感法もしくはテルル増感法にて化学増感されていることが好ましい。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物、例えば、特開平7-128768号公報等に記載の化合物等を使用することができる。特に本発明においてはテルル増感が好ましく、特開平11-65021号公報段落番号0030に記載の文献に記載の化合物、特開平5-313284号公報中の一般式(II)、(III)、(IV)で示される化合物がより好ましい。

【0063】本発明においては、化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、(1)分光増感前、(2)分光増感と同時、(3)分光増感後、(4)塗布直前等があり得る。特に分光増感後に行われることが好ましい。本発明で用いられる硫黄、セレン

およびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-4}$ ~ $10^{-1}$ モル、好ましくは $10^{-7}$ ~ $10^{-3}$ モル程度を用いる。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pHとしては5~8、pAgとしては6~11、温度としては40~95℃程度である。本発明で用いるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開第293,917号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

【0064】本発明に用いられる感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、1種だけでもよいし、2種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号公報、同53-106125号公報、同47-3929号公報、同48-55730号公報、同46-5187号公報、同50-73627号公報、同57-150841号公報などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で0.2logE以上の差を持たせることが好ましい。

【0065】感光性ハロゲン化銀の添加量は、感光材料1m<sup>2</sup>当たりの塗布銀量で示して、0.03~0.6g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、0.07~0.4g/m<sup>2</sup>であることがさらに好ましく、0.05~0.3g/m<sup>2</sup>であることが最も好ましく、有機銀塩1モルに対しては、感光性ハロゲン化銀は0.01モル~0.5モルが好ましく、0.02モル~0.3モルがより好ましい。

30 別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法及び混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。また、混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましい方法である。

40 【0066】本発明で用いるハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby, M.F.Edwards, A.W.Nienow 著、高橋幸司訳“液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサー

などを使用する方法がある。

【0067】本発明における有機銀塩含有層のバインダーはいかなるポリマーであってもよく、好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然樹脂やポリマー及びコポリマー、合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン類、ゴム類、ポリ（ビニルアルコール）類、ヒドロキシエチルセルロース類、セルロースアセテート類、セルロースアセテートブチレート類、ポリ（ビニルピロリドン）類、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）類、ポリ（メチルメタクリル酸）類、ポリ（塩化ビニル）類、ポリ（メタクリル酸）類、スチレン-無水マレイン酸共重合体類、スチレン-アクリロニトリル共重合体類、スチレン-ブタジエン共重合体類、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）及びポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）類、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（酢酸ビニル）類、ポリ（オレフィン）類、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類がある。バインダーは水又は有機溶媒またはエマルションから被覆形成してもよい。

【0068】本発明では、有機銀塩を含有する層のバインダーのガラス転移温度は10℃～80℃である（以下、高Tgバインダーということあり）ことが好ましく、20℃～70℃であることがより好ましく、23℃～65℃であることが更に好ましい。なお、本明細書においてTgは下記の式で計算した。

$$1/T_g = \sum (X_i/T_{gi})$$

ここでは、ポリマーはi=1からnまでのn個のモノマー成分が共重合しているとする。Xiはi番目のモノマーの質量分率（ $\sum X_i=1$ ）、Tgiはi番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度（絶対温度）である。ただし $\sum$ はi=1からnまでの和をとる。尚、各モノマーの単独重合体ガラス転移温度の値（Tgi）はPolymer Handbook(3rd Edition)(J.Brandrup, E.H.Immergut著(Wiley-Interscience, 1989))の値を採用した。

【0069】バインダーとなるポリマーは単独種で用いてもよいし、必要に応じて2種以上を併用してもよい。また、ガラス転移温度が20℃以上のものとガラス転移温度が20℃未満のものを組み合わせて用いてもよい。Tgの異なるポリマーを2種以上ブレンドして使用する場合には、その質量平均Tgが上記の範囲にはいることが好ましい。

【0070】本発明においては、有機銀塩含有層が溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布し、乾燥して形成される場合に、さらに有機銀塩含有層のバインダーが水系溶媒（水溶媒）に可溶または分散可能である場合に、特に25℃相対湿度60%での平衡含水率が2質量%以下のポリマーのラテックスからなる場合に性能

が向上する。最も好ましい形態は、イオン伝導度が2.5mS/cm以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。ここでいう前記ポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または水に70質量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げることができる。なお、ポリマーが熱力学的に溶解しておらず、いわゆる分散状態で存在している系の場合にも、ここでは水系溶媒という言葉を使用する。

【0071】また「25℃相対湿度60%における平衡含水率」とは、25℃相対湿度60%の雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの質量W1と25℃で絶乾状態にあるポリマーの質量W0を用いて以下のように表すことができる。

$$25^\circ\text{C相対湿度60\%における平衡含水率} = \{(W1 - W0) / W0\} \times 100 \text{ (質量\%)}$$

含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法(高分子学会編、地人書館)を参考にすることができる。本発明で用いるバインダーポリマーの25℃相対湿度60%における平衡含水率は2質量%以下であることが好ましいが、より好ましくは0.01質量%～1.5質量%、さらに好ましくは0.02質量%～1質量%が望ましい。

【0072】本発明においては水系溶媒に分散可能なポリマーが特に好ましい。分散状態の例としては、水不溶性疎水性ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態またはミセルを形成して分散しているものなどがあるが、いずれも好ましい。分散粒子の平均粒径は1～5000nm、より好ましくは5～1000nm程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

【0073】本発明において水系溶媒に分散可能なポリマーの好ましい態様としては、アクリル系ポリマー、ポリ（エステル）類、ゴム類（例えばSBR樹脂）、ポリ（ウレタン）類、ポリ（塩化ビニル）類、ポリ（酢酸ビニル）類、ポリ（塩化ビニリデン）類、ポリ（オレフィン）類等の疎水性ポリマーを好ましく用いることができる。これらポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよいし、単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。これらポリマーの分子量は数平均分子量で5000～1000000、好ま

しくは10000~200000がよい。分子量が小さすぎるものは乳剤層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。

【0074】好ましいポリマーラテックスの具体例としては以下のものを挙げることができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は質量%、分子量は数平均分子量である。多官能モノマーを使用した場合は架橋構造を作るため分子量の概念が適用できないので架橋性と記載し、分子量の記載を省略した。Tgはガラス転移温度を表す。

【0075】P-1;-MMA(70)-EA(27)-MAA(3)-のラテックス(分子量37000)  
 P-2;-MMA(70)-2EHA(20)-St(5)-AA(5)-のラテックス(分子量40000)  
 P-3;-St(50)-Bu(47)-MAA(3)-のラテックス(架橋性)  
 P-4;-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス(架橋性)  
 P-5;-St(71)-Bu(26)-AA(3)-のラテックス(架橋性,Tg24℃)  
 P-6;-St(70)-Bu(27)-IA(3)-のラテックス(架橋性)  
 P-7;-St(75)-Bu(24)-AA(1)-のラテックス(架橋性)  
 P-8;-St(60)-Bu(35)-DVB(3)-MAA(2)-のラテックス(架橋性)  
 P-9;-St(70)-Bu(25)-DVB(2)-AA(3)-のラテックス(架橋性)  
 P-10;-VC(50)-MMA(20)-EA(20)-AN(5)-AA(5)-のラテックス(分子量80000)  
 P-11;-VDC(85)-MMA(5)-EA(5)-MAA(5)-のラテックス(分子量67000)  
 P-12;-Et(90)-MAA(10)-のラテックス(分子量12000)  
 P-13;-St(70)-2EHA(27)-AA(3)のラテックス(分子量130000)  
 P-14;-MMA(63)-EA(35)-AA(2)のラテックス(分子量33000)  
 P-15;-St(70.5)-Bu(26.5)-AA(3)-のラテックス(架橋性,Tg23℃)  
 P-16;-St(69.5)-Bu(27.5)-AA(3)-のラテックス(架橋性,Tg20.5℃)

【0076】上記構造の略号は以下のモノマーを表す。MMA;メチルメタクリレート、EA;エチルアクリレート、MAA;メタクリル酸、2EHA;2-エチルヘキシルアクリレート、St;スチレン、Bu;ブタジエン、AA;アクリル酸、DVB;ジビニルベンゼン、VC;塩化ビニル、AN;アクリロニトリル、VDC;塩化ビニリデン、Et;エチレン、IA;イタコン酸。

【0077】以上に記載したポリマーラテックスは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル系ポリマーの例としては、セビアンA-4635, 4718, 4601(以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811, 814, 821, 820, 857(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ(エステル)類の例としては、FINETEX ES650, 611, 67

5, 850(以上大日本インキ化学(株)製)、WD-size, WMS(以上イーストマンケミカル製)など、ポリ(ウレタン)類の例としては、HYDRAN AP10, 20, 30, 40(以上大日本インキ化学(株)製)など、ゴム類の例としては、LACSTAR 7310K, 3307B, 4700H, 7132C(以上大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx416, 410, 438C, 2507(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ(塩化ビニル)類の例としては、G351, G576(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ(塩化ビニリデン)類の例としては、L502, L513(以上旭化成工業(株)製)など、ポリ(オレフィン)類の例としては、ケミパールS120, SA100(以上三井石油化学(株)製)などを挙げることができる。これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。

【0078】本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との質量比は40:60~95:5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60~99質量%であることが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。本発明に用いることが好ましいスチレン-ブタジエン共重合体のラテックスとしては、前記のP-3~P-8, 14, 15、市販品であるLACSTAR-3307B, 7132C, NipolLx416等が挙げられる。

【0079】本発明の感光材料の有機銀塩含有層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は有機銀塩含有層の全バインダーの30質量%以下、より好ましくは20質量%以下が好ましい。

【0080】本発明の熱現像感光材料における有機銀塩含有層(即ち、画像形成層)は、ポリマーラテックスとを用いて形成されたものが好ましい。有機銀塩含有層のバインダーの量は、全バインダー/有機銀塩の質量比が1/10~10/1、更には1/5~4/1の範囲が好ましい。また、このような有機銀塩含有層は、通常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された感光性層(乳剤層)でもあり、このような場合の、全バインダー/ハロゲン化銀の質量比は400~5、より好ましくは200~10の範囲が好ましい。画像形成層の全バインダー量は0.2~30g/m<sup>2</sup>、より好ましくは1~15g/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0081】本発明において感光材料の有機銀塩含有層塗布液の溶媒(ここでは簡単のため、溶媒と分散媒を合わせて溶媒と表す。)は、水を30質量%以上含む水系溶媒が好ましい。水以外の成分としてはメチルアルコー

ル、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いてよい。塗布液の溶媒の水含有率は 50 質量%以上、より好ましくは 70 質量%以上が好ましい。好ましい溶媒組成の例を挙げると、水の他、水/メチルアルコール=90/10、水/メチルアルコール=70/30、水/メチルアルコール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メチルアルコール/エチルセロソルブ=85/10/5、水/メチルアルコール/イソプロピルアルコール=85/10/5などがある(数値は質量%)。

【0082】本発明に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体としては特開平 10-62899 号公報の段落番号 0070、欧州特許公開第 0803764A1 号公報の第 20 頁第 57 行~第 21 頁第 7 行に記載の特許のもの、特開平 9-281637 号公報、同 9-329864 号公報記載の化合物が挙げられる。また、本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化合物であり、これらについては、特開平 11-65021 号公報の段落番号 0111~0112 に記載の特許に開示されているものが挙げられる。特に特願平 11-87297 号明細書の式 (P) で表される有機ハロゲン化合物、特開平 10-339934 号公報の一般式 (I I) で表される有機ポリハロゲン化合物、特願平 11-205330 号明細書に記載の有機ポリハロゲン化合物が好ましい。

【0083】以下、本発明で好ましい有機ポリハロゲン化合物について具体的に説明する。本発明の好ましいポリハロゲン化合物は下記一般式 (P) で表される化合物である。

一般式 (P) :  $Q-(Y)_n-C(Z^1)(Z^2)X$   
 一般式 (P) において、Q はアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Y は 2 価の連結基を表し、n は 0 または 1 を表し、Z<sup>1</sup> および Z<sup>2</sup> はハロゲン原子を表し、X は水素原子または電子吸引性基を表す。

【0084】一般式 (P) において、Q は好ましくはハメットの置換基定数  $\sigma_p$  が正の値をとる電子吸引性基で置換されたフェニル基を表す。ハメットの置換基定数に関しては、Journal of Medicinal Chemistry, 1973, Vol. 16, No. 11, 1207-1216 等を参考にすることができる。このような電子吸引性基としては、例えばハロゲン原子(フッ素原子 ( $\sigma_p$  値: 0. 06)、塩素原子 ( $\sigma_p$  値:

0. 23)、臭素原子 ( $\sigma_p$  値: 0. 23)、ヨウ素原子 ( $\sigma_p$  値: 0. 18))、トリハロメチル基(トリブロモメチル ( $\sigma_p$  値: 0. 29)、トリクロロメチル ( $\sigma_p$  値: 0. 33)、トリフルオロメチル ( $\sigma_p$  値: 0. 54))、シアノ基 ( $\sigma_p$  値: 0. 66)、ニトロ基 ( $\sigma_p$  値: 0. 78)、脂肪族・アリールもしくは複素環スルホニル基(例えば、メタンスルホニル ( $\sigma_p$  値: 0. 72))、脂肪族・アリールもしくは複素環アシル基(例えば、アセチル ( $\sigma_p$  値: 0. 50)、ベンゾイル ( $\sigma_p$  値: 0. 43))、アルキニル基(例えば、C≡CH ( $\sigma_p$  値: 0. 23))、脂肪族・アリールもしくは複素環オキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル ( $\sigma_p$  値: 0. 45)、フェノキシカルボニル ( $\sigma_p$  値: 0. 44))、カルバモイル基 ( $\sigma_p$  値: 0. 36)、スルファモイル基 ( $\sigma_p$  値: 0. 57)、スルホキシド基、ヘテロ環基、ホスホリル基等が挙げられる。 $\sigma_p$  値としては好ましくは 0. 2~2. 0 の範囲で、より好ましくは 0. 4 から 1. 0 の範囲である。電子吸引性基として特に好ましいのは、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基で、なかでもカルバモイル基が最も好ましい。

【0085】Z<sup>1</sup> および Z<sup>2</sup> はハロゲン原子を表し、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。X は、好ましくは電子吸引性基であり、より好ましくはハロゲン原子、脂肪族・アリールもしくは複素環スルホニル基、脂肪族・アリールもしくは複素環アシル基、脂肪族・アリールもしくは複素環オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基であり、特に好ましくはハロゲン原子である。ハロゲン原子の中でも、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。Y は好ましくは -C(=O)-、-SO- または -SO<sub>2</sub>- を表し、より好ましくは -C(=O)-、-SO<sub>2</sub>- であり、特に好ましくは -SO<sub>2</sub>- である。n は、0 または 1 を表し、好ましくは 1 である。以下に一般式 (P) の化合物の具体例を示す。

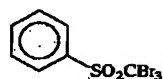
【0086】

【化 19】

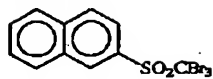
43

44

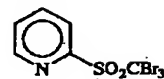
(III-1)



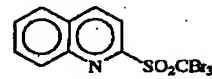
(III-2)



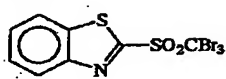
(III-3)



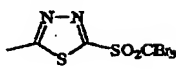
(III-4)



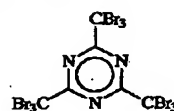
(III-5)



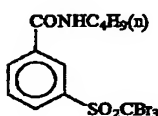
(III-6)



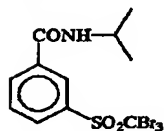
(III-7)



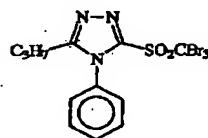
(III-8)



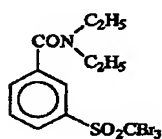
(III-9)



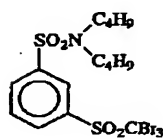
(III-10)



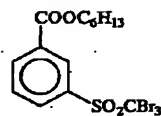
(III-11)



(III-12)



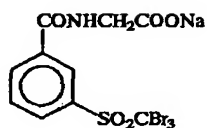
(III-13)



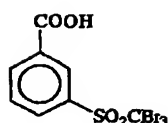
【 0 0 8 7 】

【 化 2 0 】

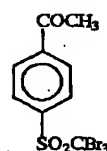


45  
(III-14)

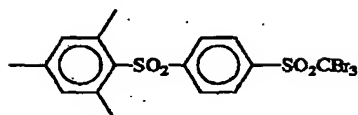
(III-15)



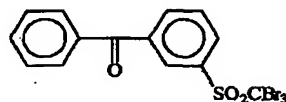
(III-16)



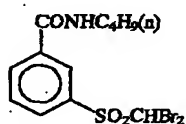
(III-17)



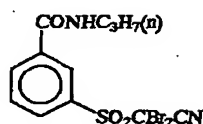
(III-18)



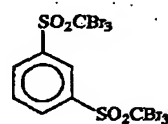
(III-19)



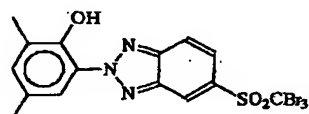
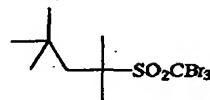
(III-20)



(III-21)



(III-22)

II  
(II-23)

【0088】一般式(P)で表される化合物は画像形成層の非感光性銀塩1モルあたり、 $10^{-4}$ ~1モルの範囲で使用することが好ましく、より好ましくは $10^{-3}$ ~0.8モルの範囲で、さらに好ましくは $5 \times 10^{-3}$ ~0.5モルの範囲で使用することが好ましい。本発明において、カブリ防止剤を感光材料に含有せしめる方法としては、前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられ、有機ポリハロゲン化合物についても固体微粒子分散物で添加することが好ましい。

【0089】その他のカブリ防止剤としては特開平11-65021号公報段落番号0113の水銀(II)塩、同号公報段落番号0114の安息香酸類、特開2000-206642号公報のサリチル酸誘導体、特開2000-221634号公報の式(S)で表されるホルマリンスカベンジャー化合物、特開平11-352624号公報の請求項9に係るトリアジン化合物、特開平6-11791号公報の一般式(III)で表される化合物、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン等が挙げられる。

【0090】本発明における熱現像感光材料はカブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有してもよい。アゾリ

ウム塩としては、特開昭59-193447号公報記載の一般式(XI)で表される化合物、特公昭55-12581号公報記載の化合物、特開昭60-153039号公報記載の一般式(II)で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は感光材料のいかなる部位に添加してもよいが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行ってもよく、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製のいかなる工程でもよいが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行ってもよい。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加してもよい。本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でもよいが、銀1モル当たり $1 \times 10^{-4}$ モル~2モルが好ましく、 $1 \times 10^{-3}$ モル~0.5モルがさらに好ましい。

【0091】本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合

物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができ、特開平 10-62899 号公報の段落番号 0067~0069、特開平 10-186572 号公報の一般式 (I) で表される化合物及びその具体例として段落番号 0033~0052、欧州特許公開第 0803764A1 号公報の第 20 頁第 36~56 行、特願平 11-273670 号明細書等に記載されている。中でもメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

【0092】本発明の熱現像感光材料では色調剤の添加が好ましく、色調剤については、特開平 10-62899 号公報の段落番号 0054~0055、欧州特許公開第 0803764A1 号公報の第 21 頁第 23~48 行、特開 2000-356317 号公報や特願 2000-187298 号明細書に記載されており、特に、フタラジノン類（フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩；例えば 4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび 2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオン）；フタラジノン類とフタル酸類（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸、フタル酸二アンモニウム、フタル酸ナトリウム、フタル酸カリウムおよびテトラクロロ無水フタル酸）との組合せ；フタラジン類（フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩；例えば 4-(1-ナフチル)フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジンおよび 2,3-ジヒドロフタラジン）；フタラジン類とフタル酸類との組合せが好ましく、特にフタラジン類とフタル酸類の組合せが好ましい。

【0093】本発明の熱現像感光材料の感光性層に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については特開平 11-65021 号公報の段落番号 0117、超硬調画像形成のための超硬調化剤やその添加方法や量については、同号公報の段落番号 0118、特開平 11-223898 号公報の段落番号 0136~0193、特願平 11-87297 号明細書の式 (H)、式 (I)~(3)、式 (A)、(B) の化合物、特願平 11-91652 号明細書に記載の一般式 (III)~(V) の化合物（具体的化合物：化 21~化 24）、硬調化促進剤については特開平 11-65021 号公報の段落番号 0102、特開平 11-223898 号公報の段落番号 0194~0195 に記載されている。蟻酸や蟻酸塩を強いかぶらせ物質として用いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側に銀 1 モル当たり 5 ミリモル以下、さらには 1 ミリモル以下で含有することが好ましい。

【0094】本発明の熱現像感光材料で超硬調化剤を用いる場合には五酸化ニリンが水和してできる酸またはその塩を併用して用いることが好ましい。五酸化ニリンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸（塩）、ピロリン酸（塩）、オルトリン酸（塩）、三リン酸（塩）、四リン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）

などを挙げることができる。特に好ましく用いられる五酸化ニリンが水和してできる酸またはその塩としては、オルトリン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）を挙げることができる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどがある。五酸化ニリンが水和してできる酸またはその塩の使用量（感光材料 1 m<sup>2</sup> あたりの塗布量）は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、0.1~500 mg/m<sup>2</sup> が好ましく、0.5~1000 mg/m<sup>2</sup> がより好ましい。

【0095】本発明の熱現像感光材料には、画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層は単層でもよいし、複数層であってもよい。表面保護層については、特開平 11-65021 号公報段落番号 0119~0120、特願 2000-171936 号明細書に記載されている。表面保護層のバインダーとしてはゼラチンが好ましいが、ポリビニルアルコール（PVA）を用いたり併用することも好ましい。ゼラチンとしてはイナートゼラチン（例えば新田ゼラチン 750）、フタル化ゼラチン（例えば新田ゼラチン 801）など使用することができる。PVA としては、特開 2000-171936 号公報の段落番号 0009~0020 に記載のものがあげられ、完全けん化物の PVA-105、部分けん化物の PVA-205、PVA-335、変性ポリビニルアルコールの MP-203（以上、クラレ（株）製の商品名）などが好ましく挙げられる。保護層（1 層当たり）のポリビニルアルコール塗布量（支持体 1 m<sup>2</sup> 当たり）としては 0.3~4.0 g/m<sup>2</sup> が好ましく、0.3~2.0 g/m<sup>2</sup> がより好ましい。

【0096】特に寸法変化が問題となる印刷用途に本発明の熱現像感光材料を用いる場合には、表面保護層やバック層にポリマーラテックスを用いることが好ましい。このようなポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行（1978））」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993））」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」などにも記載され、具体的にはメチルメタクリレート（33.5 質量%）/エチルアクリレート（50 質量%）/メタクリル酸（16.5 質量%）コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（47.5 質量%）/ブタジエン（47.5 質量%）/イタコン酸（5 質量%）コポリマーのラテックス、エチルアクリレート/メタクリル酸のコポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（58.9 質量%）/2-エチルヘキシルアクリレート（25.4 質量%）/スチレン（8.6 質量%）/2-ヒドロキシエチルメタクリレート（5.1 質量%）/アクリル酸（2.0 質量%）コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（64.0 質量%）/スチレン（9.0 質量%）/ブチルアクリレート（20.0

質量%) / 2-ヒドロキシエチルメタクリレート(5.0質量%) / アクリル酸(2.0質量%) コポリマーのラテックスなどが挙げられる。さらに、表面保護層用のバインダーとして、特願平11-6872号明細書のポリマーラテックスの組み合わせ、特願平11-143058号明細書の段落番号0021~0025に記載の技術、特願平11-6872号明細書の段落番号0027~0028に記載の技術、特願2000-19678号明細書の段落番号0023~0041に記載の技術を適用してもよい。表面保護層のポリマーラテックスの比率は全バインダーの10質量%~90質量%が好ましく、特に20質量%~80質量%が好ましい。表面保護層(1層当たり)の全バインダー(水溶性ポリマー及びラテックスポリマーを含む)塗布量(支持体1m<sup>2</sup>当たり)としては0.3~5.0g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.3~2.0g/m<sup>2</sup>がより好ましい。

【0097】本発明で用いる画像形成層塗布液の調製温度は30℃~65℃がよく、さらに好ましい温度は35℃以上60℃未満、より好ましい温度は35℃~55℃である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が30℃~65℃で維持されることが好ましい。

【0098】本発明の熱現像感光材料の画像形成層は、支持体上に1またはそれ以上の層で構成される。1層で構成する場合は有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、還元剤およびバインダーよりなり、必要により色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含む。2層以上で構成する場合は、第1画像形成層(通常は支持体に隣接した層)中に有機銀塩および感光性ハロゲン化銀を含み、第2画像形成層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの2層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号明細書に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号明細書に記載されているように、各感光性層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【0099】本発明の熱現像感光材料の感光性層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料(例えばC.I.Pigment Blue 60, C.I.Pigment Blue 64, C.I.Pigment Blue 15:6)を用いることができる。これらについては国際公開WO98/36322号公報、特開平10-268465号公報、同11-338098号公報等に詳細に記載されている。

【0100】本発明の熱現像感光材料においては、アンチハレーション層を感光性層に対して光源から遠い側に設けることができる。熱現像感光材料は一般に、感光性層に加えて非感光性層を有する。非感光性層は、その配

置から(1)感光性層の上(支持体よりも遠い側)に設けられる保護層、(2)複数の感光性層の間や感光性層と保護層の間に設けられる中間層、(3)感光性層と支持体との間に設けられる下塗り層、(4)感光性層の反対側に設けられるバック層に分類できる。フィルター層は、(1)または(2)の層として感光材料に設けられる。アンチハレーション層は、(3)または(4)の層として感光材料に設けられる。

【0101】アンチハレーション層については特開平11-65021号公報段落番号0123~0124、特開平11-223898号公報、同9-230531号公報、同10-36695号公報、同10-104779号公報、同11-231457号公報、同11-352625号公報、同11-352626号公報等に記載されている。アンチハレーション層には、露光波長に吸収を有するアンチハレーション染料を含有する。露光波長が赤外域にある場合には赤外線吸収染料を用いればよく、その場合には可視域に吸収を有しない染料が好ましい。可視域に吸収を有する染料を用いてハレーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、熱現像の熱により消色する手段を用いることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基ブレイカーとを添加してアンチハレーション層として機能させることが好ましい。これらの技術については特開平11-231457号公報等に記載されている。

【0102】消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度(吸光度)が0.1を超える量で使用する。光学濃度は、0.2~2であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001~1g/m<sup>2</sup>程度である。なお、このように染料を消色すると、熱現像後の光学濃度を0.1以下に低下させることができる。2種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、2種類以上の塩基ブレイカーを併用してもよい。このような消色染料と塩基ブレイカーを用いる熱消色においては、特開平11-352626号公報に記載のような塩基ブレイカーと混合すると融点を3℃(deg)以上低下させる物質(例えば、ジフェニルスルホン、4-クロロフェニル(フェニル)スルホン)を併用することが熱消色性等の点で好ましい。

【0103】本発明においては、銀色調、画像の経時変化を改良する目的で300~450nmに吸収極大を有する着色剤を添加することができる。このような着色剤は、特開昭62-210458号公報、同63-104046号公報、同63-103235号公報、同63-208846号公報、同63-306436号公報、同63-314535号公報、特開平01-61745号公報、特願平11-276751号明細書などに記載されてい

る。このような着色剤は、通常、 $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 1\text{g}/\text{m}^2$  の範囲で添加され、添加する層としては感光性層の反対側に設けられるバック層が好ましい。本発明の熱現像感光材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

【0104】本発明において、搬送性改良のためにマツト剤を添加することが好ましく、マツト剤については、特開平11-65021号公報段落番号0126～0127に記載されている。マツト剤は感光材料 $1\text{m}^2$ 当たりの塗布量で示した場合、好ましくは $1 \sim 400\text{mg}/\text{m}^2$ 、より好ましくは $5 \sim 300\text{mg}/\text{m}^2$ である。また、乳剤面のマツト度は星屑故障が生じなければいかようにもよいが、ベック平滑度が30秒～2000秒が好ましく、特に40秒～1500秒が好ましい。ベック平滑度は、日本工業規格(JIS) P8119「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」およびTAPPI標準法T479により容易に求めることができる。本発明においてバック層のマツト度としてはベック平滑度が1200秒以下10秒以上が好ましく、800秒以下20秒以上が好ましく、さらに好ましくは500秒以下40秒以上である。本発明において、マツト剤は感光材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

【0105】本発明に適用することのできるバック層については特開平11-65021号公報段落番号0128～0130に記載されている。本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理前の膜面pHが7.0以下であることが好ましく、さらに好ましくは6.6以下である。その下限には特に制限はないが、3程度である。最も好ましいpH範囲は4～6.2の範囲である。膜面pHの調節はフタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面pHを低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面pHを達成する上で好ましい。また、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、水酸化リチウム等の不揮発性の塩基とアンモニアを併用することも好ましく用いられる。なお、膜面pHの測定方法は、特願平11-87297号明細書の段落番号0123に記載されている。

【0106】本発明の熱現像感光材料の感光性層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いてもよい。硬膜剤の例としてはT.H.James著“THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION”(Macmillan Publishing Co., Inc.刊、1977年刊)77頁から87頁に記載の各方法があり、クロムみょうばん、2,4-ジクロロ-6-ヒドロ

キシ-s-トリアジンナトリウム塩、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)、N,N-プロピレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)の他、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許4,281,060号明細書、特開平6-208193号公報などのポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号明細書などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号公報などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

【0107】硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby, M.F.Edwards, A.W.Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0108】本発明に適用できる界面活性剤については特開平11-65021号公報の段落番号0132、溶剤については同号公報の段落番号0133、支持体については同号公報の段落番号0134、帯電防止又は導電層については同号公報の段落番号0135、カラー画像を得る方法については同号公報の段落番号0136に、滑り剤については特開平11-84573号公報の段落番号0061～0064や特願平11-106881号明細書の段落番号0049～0062記載されている。

【0109】透明支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130～185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。医療用の熱現像感光材料の場合、透明支持体は青色染料(例えば、特開平8-240877号公報実施例記載の染料-1)で着色されていてもよいし、無着色でもよい。支持体には、特開平11-84574号公報の水溶性ポリエステル、同10-186565号公報のスチレンブタジエン共重合体、特開2000-39684号公報や特願平11-106881号明細書の段落番号0063～0080の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。また、帯電防止層若しくは下塗りについて特開昭56-143430号公報、同56-143431号公報、同58-62646号公報、同56-120519号公報、特開平11-84573号公報の段落番号0040～0051米国特許第5,575,957号明細書、特開平11-223898号公報の段落番号0078～0084に記載の技術を適用することができる。

【0110】熱現像感光材料は、モノシート型(受像材

料のような他のシートを使用せずに、熱現像感光材料上に画像を形成できる型)であることが好ましい。熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについては国際公開WO98/36322号公報、EP803764A1号公報、特開平10-186567号公報、同10-18568号公報等を参考にすることができる。

【0111】本発明における熱現像感光材料はいかなる方法で塗布されてもよい。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号明細書に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler, Peter M. Schweizer著“LIQUID FILM COATING”(CHAPMAN & HALL社刊、1997年)399頁から536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11b.1にある。また、所望により同書399頁から536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号明細書および英国特許第837,095号明細書に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【0112】本発明における有機銀塩含有層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。この技術については特開平11-52509号公報を参考にすることができる。本発明で用いる有機銀塩含有層塗布液は剪断速度 $0.1\text{ s}^{-1}$ における粘度は $400\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 100,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ が好ましく、さらに好ましくは $500\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 20,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ である。また、剪断速度 $1000\text{ s}^{-1}$ においては $1\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ が好ましく、さらに好ましくは $5\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 80\text{ mPa}\cdot\text{s}$ である。

【0113】本発明の熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、EP803764A1号公報、EP883022A1号公報、国際公開WO98/36322号公報、特開昭56-62648号公報、同58-62644号公報、特開平9-43766号公報、同9-281637号公報、同9-297367号公報、同9-304869号公報、同9-311405号公報、同9-329865号公報、同10-10669号公報、同10-62899号公報、同10-69023号公報、同10-186568号公報、同10-90823号公報、同10-171063号公報、同10-186565号公報、同10-186567号公報、同10-186569号公報～同10-186572号公報、同

10-197974号公報、同10-197982号公報、同10-197983号公報、同10-197985号公報～同10-197987号公報、同10-207001号公報、同10-207004号公報、同10-221807号公報、同10-282601号公報、同10-288823号公報、同10-288824号公報、同10-307365号公報、同10-312038号公報、同10-339934号公報、同11-7100号公報、同11-15105号公報、同11-24200号公報、同11-24201号公報、同11-30832号公報、同11-84574号公報、同11-65021号公報、同11-109547号公報、同11-125880号公報、同11-129629号公報、同11-133536号公報～同11-133539号公報、同11-133542号公報、同11-133543号公報、同11-223898号公報、同11-352627号公報、同11-305377号公報、同11-305378号公報、同11-305384号公報、同11-305380号公報、同11-316435号公報、同11-327076号公報、同11-338096号公報、同11-338098号公報、同11-338099号公報、同11-343420号公報、特願2000-187298号公報、同2000-10229号公報、同2000-47345号公報、同2000-206642号公報、同2000-98530号公報、同2000-98531号公報、同2000-112059号公報、同2000-112060号公報、同2000-112104号公報、同2000-112064号公報、同2000-171936号公報も挙げられる。

【0114】本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で現像されてもよいが、通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては $80\sim 250^{\circ}\text{C}$ であり、さらに好ましくは $100\sim 140^{\circ}\text{C}$ である。現像時間としては $1\sim 60$ 秒が好ましく、 $3\sim 30$ 秒がさらに好ましく、 $5\sim 20$ 秒が特に好ましい。最も好ましくは $10\sim 15$ 秒である。

【0115】熱現像の方式としてはプレートヒーター方式が好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号公報に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プレートヒータの一方の面に沿って複数個の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒータを2～6段に分けて先端部については $1\sim 10^{\circ}\text{C}$ 程度温度を下げるのが好ましい。このような方法は特開昭54-30032号公報にも記載されており、熱現

像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を押さえることもできる。

【0116】本発明の感光材料はいかなる方法で露光されてもよいが、露光光源としてレーザー光が好ましい。レーザー光としては、ガスレーザー(Ar<sup>+</sup>、He-Ne)、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。好ましくは赤～赤外発光のガス若しくは半導体レーザーである。露光部及び熱現像部を備えた医療用のレーザーイメージャーとしては富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DPLを挙げることができる。FM-DPLに関しては、Fuji Medical Review No.8, page 39~55に記載されており、それらの技術は本発明の熱現像感光材料のレーザーイメージャーとして適用することは言うまでもない。また、DICOM規格に適合したネットワークシステムとして富士メディカルシステムが提案した「AD network」の中でのレーザーイメージャー用の熱現像感光材料としても適用することができる。本発明の熱現像感光材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。

【0117】

(下塗り支持体の作製)

(1) 下塗り塗布液の作製

処方①(感光層側下塗り層用)

高松油脂(株)製、ベスレジンA-515GB

(30質量%溶液) 234g

ポリエチレングリコールモノニルフェニルエーテル

(平均エチレンオキシド数=8.5、10質量%溶液) 21.5g

ポリマー微粒子(綜研化学(株)製、MP-1000、

平均粒径0.4μm) 0.91g

蒸留水 744ml

【0120】

処方②(バック面第1層用)

スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス(固形分40質量%、

スチレン/ブタジエン質量比=68/32) 158g

2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-

トリアジンナトリウム塩(8質量%水溶液) 20g

ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム(1質量%水溶液) 10ml

蒸留水 854ml

【0121】

処方③(バック面側第2層用)

SnO<sub>2</sub>/SbO (9/1質量比、

平均粒径0.038μm、17質量%分散物) 84g

ゼラチン(10質量%水溶液) 89.2g

信越化学(株)製、メトロズTC-5(2質量%水溶液) 8.6g

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

(PET支持体の作製) テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度IV=0.66(フェノール/テトラクロロエタン=6/4(質量比)中25℃で測定)のPETを得た。これをペレット化した後130℃で4時間乾燥し、300℃で溶融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175μmになるような厚みの未延伸フィルムを作製した。これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110℃、130℃であった。この後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4kg/cm<sup>2</sup>で巻き取り、厚み175μmのロールを得た。

【0118】(表面コロナ処理) ピソリッドステートコロナ処理機(ピラー社製、6KVAモデル)を用い、支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には0.375kV・A・分/m<sup>2</sup>の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

【0119】



57

ポリマー微粒子 (綜研化学 (株) 製、MP-1000) 0.01g  
 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (1質量%水溶液) 10ml  
 NaOH (1質量%) 6ml  
 プロキセル (ICI社製) 1ml  
 蒸留水 805ml

【0122】(下塗り支持体の作製) 上記厚さ175 $\mu$ mの2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面 (感光性層面) に上記下塗り塗布液処方①をワイヤーバーでウェット塗布量が6.6ml/m<sup>2</sup> (片面当たり) になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、ついでこの裏面 (バック面) に上記下塗り塗布液処方②をワイヤーバーでウェット塗布量が5.7ml/m<sup>2</sup> になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、更に裏面 (バック面) に上記下塗り塗布液処方③をワイヤーバーでウェット塗布量が7.7ml/m<sup>2</sup> になるように塗布して180℃で6分間乾燥して下塗り支持体を作製した。

【0123】(バック面塗布液の調製)

(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)の調製) 塩基プレカーサー化合物11を64g、ジフェニルスルホン28gおよび花王 (株) 製界面活性剤デモールN10gを蒸留水220mlと混合し、混合液をサンドミル (1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス (株) 製) を用いてビーズ分散し、平均粒子径0.2 $\mu$ mの塩基プレカーサー化合物の固体微粒子分散液 (a) を得た。

【0124】(染料固体微粒子分散液の調製) シアニン染料化合物13を9.6gおよびpドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.8gを蒸留水305mlと混合し、混合液をサンドミル (1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス (株) 製) を用いてビーズ分散して平均粒子径0.2 $\mu$ mの染料固体微粒子分散液を得た。

【0125】(ハレーション防止層塗布液の調製) ゼラチン17g、ポリアクリルアミド9.6g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液 (a) 70g、上記染料固体微粒子分散液56g、単分散ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒子サイズ8 $\mu$ m、粒径標準偏差0.4) 1.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.03g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム2.2g、青色染料化合物14を0.2g、黄色染料化合物15を3.9g、水を844ml混合し、ハレーション防止層塗布液を調製した。

【0126】(バック面保護層塗布液の調製) 容器を40℃に保温し、ゼラチン50g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.2g、N,N-エチレンビス (ビニルスルホンアセトアミド) 2.4g、tert-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム1g、ベンゾイソチアゾリノン30mg、フッ素系界面活性剤 (F-1: N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-

58

プロピルアラニンカリウム塩) 37mg、フッ素系界面活性剤 (F-2: ポリエチレングリコールモノ (N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル) エーテル [エチレンオキシド平均重合度15]) 0.15g、フッ素系界面活性剤 (F-3) 64mg、フッ素系界面活性剤 (F-4) 32mg、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体 (共重合質量比5/95) 8.8g、エアロゾールOT (アメリカンサイアナミド社製) 0.6g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして1.8g、水を950ml混合してバック面保護層塗布液とした。

【0127】《ハロゲン化銀乳剤1の調製》蒸留水1421mlに1質量%臭化カリウム溶液3.1mlを加え、さらに0.5mol/L濃度の硫酸を3.5ml、フタル化ゼラチン31.7gを添加した液をステンレス製反応壺中で攪拌しながら、30℃に液温を保ち、硝酸銀22.22gに蒸留水を加え95.4mlに希釈した溶液Aと臭化カリウム15.3gとヨウ化カリウム0.8gを蒸留水にて容量97.4mlに希釈した溶液Bを一定流量で45秒間かけて全量添加した。その後、3.5質量%の過酸化水素水溶液を10ml添加し、さらにベンツイミダゾールの10質量%水溶液を10.8ml添加した。さらに、硝酸銀51.86gに蒸留水を加えて317.5mlに希釈した溶液Cと臭化カリウム44.2gとヨウ化カリウム2.2gを蒸留水にて容量400mlに希釈した溶液Dを、溶液Cは一定流量で20分間かけて全量添加し、溶液DはpAgを8.1に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。銀1モル当たり $1 \times 10^{-4}$ モルになるよう六塩化イリジウム (III) 酸カリウム塩を溶液Cおよび溶液Dを添加しはじめてから10分後に全量添加した。また、溶液Cの添加終了の5秒後に六シアン化鉄 (II) カリウム水溶液を銀1モル当たり $3 \times 10^{-4}$ モル全量添加した。0.5mol/L濃度の硫酸を用いてpHを3.8に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1mol/L濃度の水酸化ナトリウムを用いてpH5.9に調整し、pAg8.0のハロゲン化銀分散物を作製した。

【0128】上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら38℃に維持して、0.34質量%の1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5ml加え、40分後に分光増感色素Aと分光増感色素Bのモル比で1:1のメタノール溶液を銀1モル当たり増感色素Aと分光増感色素Bの合計として $1.2 \times 10^{-3}$ モル加え、1分後に47℃に昇温した。昇温の20分後にベンゼン

チオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1モルに対して $7.6 \times 10^{-3}$ モル加え、さらに5分後にテルル増感剤Cをメタノール溶液で銀1モル当たり $2.9 \times 10^{-4}$ モル加えて91分間熟成した。N, N'-ジヒドロキシーN'-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加え、さらに4分後に、5-メチル-2-メルカプトベンツイミダゾールをメタノール溶液で銀1モル当たり $4.8 \times 10^{-3}$ モル及び1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1, 3, 4-トリアゾールをメタノール溶液で銀1モルに対して $5.4 \times 10^{-3}$ モル添加して、ハロゲン化銀乳剤1を作製した。調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.042 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%のヨウドを均一に3.5モル%含むヨウ臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の{100}面比率は、クベルカム法を用いて80%と求められた。

【0129】《ハロゲン化銀乳剤2の調製》ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温30℃を47℃に変更し、溶液Bは臭化カリウム15.9gを蒸留水にて容量97.4mlに希釈することに変更し、溶液Dは臭化カリウム45.8gを蒸留水にて容量400mlに希釈することに変更し、溶液Cの添加時間を30分にして、六シアノ鉄(II)カリウムを除去した以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤2の調製を行った。ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行った。更に分光増感色素Aと分光増感色素Bのモル比で1:1のメタノール溶液の添加量を銀1モル当たり増感色素Aと増感色素Bの合計として $7.5 \times 10^{-4}$ モル、テルル増感剤Cの添加量を銀1モル当たり $1.1 \times 10^{-4}$ モル、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1, 3, 4-トリアゾールを銀1モルに対して $3.3 \times 10^{-3}$ モルに変えた以外は乳剤1と同様にして分光増感、化学増感及び5-メチル-2-メルカプトベンツイミダゾール、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1, 3, 4-トリアゾールの添加を行い、ハロゲン化銀乳剤2を得た。ハロゲン化銀乳剤2の乳剤粒子は、平均球相当径 $0.080 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%の純臭化銀立方体粒子であった。

【0130】《ハロゲン化銀乳剤3の調製》ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温30℃を27℃に変更する以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤3の調製を行った。また、ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行った。分光増感色素Aと分光増感色素Bのモル比で1:1を固体分散物(ゼラチン水溶液)として添加量を銀1モル当たり増感色素Aと増感色素Bの合計として $6 \times 10^{-3}$ モル、テルル増感剤Cの添加量を銀1モル当たり $5.2 \times 10^{-4}$ モルに変えた以外は乳剤1と同様にして、ハロゲン化銀乳剤3を得た。ハロゲン化銀乳剤3の乳剤粒子は、平均球相当径0.0

$34 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%のヨウドを均一に3.5モル%含むヨウ臭化銀粒子であった。

【0131】《塗布液用混合乳剤Aの調製》ハロゲン化銀乳剤1を70質量%、ハロゲン化銀乳剤2を15質量%、ハロゲン化銀乳剤3を15質量%溶解し、ベンゾチアゾリウムヨードを1質量%水溶液にて銀1モル当たり $7 \times 10^{-3}$ モル添加した。さらに塗布液用混合乳剤1kgあたりハロゲン化銀の含有量が銀として38.2gとなるように加水した。

【0132】《脂肪酸銀分散物の調製》ヘンケル社製ベヘン酸(製品名Edenor C22-85R)87.6kg、蒸留水423L、5mol/L濃度のNaOH水溶液49.2L、tert-ブタノール120Lを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀40.4kgの水溶液206.2L(pH4.0)を用意し、10℃にて保温した。635Lの蒸留水と30Lのtert-ブタノールを入れた反応容器を30℃に保温し、十分に攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ9分15秒と90分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後11分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後14分15秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、2重管の外側に温水を循環させる事により保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるよう調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

【0133】ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、30分かけて35℃に昇温し、その後210分熟成を行った。熟成終了後直ちに、遠心濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が $30 \mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a=0.14 \mu\text{m}$ 、 $b=0.4 \mu\text{m}$ 、 $c=0.6 \mu\text{m}$ 、平均アスペクト比5.2、平均球相当径 $0.52 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数15%のりん片状の結晶であった。(a、b、cは本文の規定)

【0134】乾燥固形分260kg相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、PVA-217)19.3kgおよび水を添加し、全体量を1000kgとしてからディゾルバー羽根でスラリー



化し、更にパイプラインミキサー（みづほ工業製、PM-10型）で予備分散した。次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-610、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、Z型インタラクションチャンバー使用）の圧力を1260 kg/cm<sup>2</sup>に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで18℃の分散温度に設定した。

【0135】《還元剤-1分散物の調製》還元剤-1（1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン）10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポパールMP203）の20質量%水溶液10kgに、水16kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型ビーズミル（アイメックス（株）製、UVM-2）にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製し、還元剤-1分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径0.42μm、最大粒子径2.0μm以下であった。得られた還元剤分散物は孔径10.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0136】《還元剤-2分散物の調製》還元剤-2（2,2'-イソブチリデン-ビス-(4,6-ジメチルフェノール)）10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポパールMP203）の20質量%水溶液10kgに、水16kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型ビーズミル（アイメックス（株）製、UVM-2）にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製し、還元剤-2分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径0.38μm、最大粒子径2.0μm以下であった。得られた還元剤分散物は孔径10.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0137】《還元剤錯体-3分散物の調製》還元剤錯体-3（2,2'-メチレンビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)とトリフェニルホスフィンオキシドの1:1錯体）10kg、トリフェニルホスフィンオキシド0.12kgおよび変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポパールMP203）の10質量%水溶液16kgに、水7.2kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型ビーズミル（アイメックス（株）製、UVM-2）にて4時間30分分散したの

ち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製し、還元剤錯体-3分散物を得た。こうして得た還元剤錯体分散物に含まれる還元剤錯体粒子はメジアン径0.46μm、最大粒子径1.6μm以下であった。得られた還元剤錯体分散物は孔径3.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0138】《還元剤-4分散物の調製》還元剤-4（2,2'-メチレンビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)）10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポパールMP203）の10質量%水溶液20kgに、水6kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型ビーズミル（アイメックス（株）製、UVM-2）にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製し、還元剤-4分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径0.40μm、最大粒子径1.5μm以下であった。得られた還元剤分散物は孔径3.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0139】《還元剤-5分散物の調製》還元剤-5（2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)）10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポパールMP203）の10質量%水溶液20kgに、水6kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型ビーズミル（アイメックス（株）製、UVM-2）にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製し、還元剤-5分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径0.38μm、最大粒子径1.5μm以下であった。得られた還元剤分散物は孔径3.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0140】《一般式(II)あるいは(III)の化合物の分散物の調製》一般式(II)あるいは(III)（種類は表1に記載）の化合物75gと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポパールMP-203）の10質量%水溶液150gに、水75gを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーを0.5mmのジルコニアビーズとサンドミル（1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス（株）製）を用いて、回転数1500rpmで10時間ビーズ分散し、メジアン径0.4μmの固体微粒子分散物を得た。得られた分散物を孔径3.0μmのポリプロピレンフィルターにてろ過し、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0141】《現像促進剤-1の分散物の調製》現像促進剤-1を75gと変性ポリビニルアルコール（クラレ

(株) 製、ポパールMP-203) の10質量%水溶液150gに、水75gを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーを0.5mmのジルコニアビーズとサンドミル (1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス (株) 製) を用いて、回転数1500rpmで10時間ビーズ分散し、メジアン径0.35 $\mu$ mの固体微粒子分散物を得た。得られた分散物を孔径3.0 $\mu$ mのポリプロピレンフィルターにてろ過し、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0142】《水素結合性化合物-2分散物の調製》水素結合性化合物-2 (トリ (4-tert-ブチルフェニル) ホスフィンオキシド) 10kgと変性ポリビニルアルコール (クラレ(株) 製、ポパールMP203) の10質量%水溶液20kgに、水10kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型ビーズミル (アイメックス (株) 製、UVM-2) にて3時間30分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が22質量%になるように調製し、水素結合性化合物-2分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径0.35 $\mu$ m、最大粒子径1.5 $\mu$ m以下であった。得られた水素結合性化合物分散物は孔径3.0 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0143】《有機ポリハロゲン化合物-1分散物の調製》有機ポリハロゲン化合物-1 (2-トリプロモメタンスルホンナフタレン) 10kgと変性ポリビニルアルコール (クラレ(株) 製、ポパールMP203) の20質量%水溶液10kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4kgと、水16kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型ビーズミル (アイメックス (株) 製、UVM-2) にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が23.5質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物-1分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.36 $\mu$ m、最大粒子径2.0 $\mu$ m以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径10.0 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0144】《有機ポリハロゲン化合物-2分散物の調製》有機ポリハロゲン化合物-2 (トリプロモメタンスルホンナフタレン) 10kgと変性ポリビニルアルコール (クラレ(株) 製、ポパールMP203) の20質量%水溶液10kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4kgと、水14kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニア

ビーズを充填した横型ビーズミル (アイメックス (株) 製、UVM-2) にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が26質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物-2分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.41 $\mu$ m、最大粒子径2.0 $\mu$ m以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径10.0 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0145】《有機ポリハロゲン化合物-3分散物の調製》有機ポリハロゲン化合物-3 (N-ブチル-3-トリプロモメタンスルホンナフタレンアミド) 10kgと変性ポリビニルアルコール (クラレ(株) 製、ポパールMP203) の10質量%水溶液20kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4kgと、水8kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型ビーズミル (アイメックス (株) 製、UVM-2) にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を40℃で5時間加温し、有機ポリハロゲン化合物-3分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.36 $\mu$ m、最大粒子径1.5 $\mu$ m以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径3.0 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0146】《フタラジン化合物-1溶液の調製》8kgの変性ポリビニルアルコール (クラレ (株) 製、MP203) を水174.57kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液3.15kgとフタラジン化合物-1 (6-イソプロピルフタラジン) の70質量%水溶液14.28kgを添加し、フタラジン化合物-1の5質量%溶液を調製した。

【0147】《メルカプト化合物-1水溶液の調製》メルカプト化合物-1 (1-(3-スルホフェニル)-5-メルカプトテトラゾールナトリウム塩) 7gを水993gに溶解し、0.7質量%の水溶液とした。

【0148】《顔料-1分散物の調製》C.I. Pigment Blue 60を64gと花王(株) 製デモールNを6.4gに水250gを添加しよく混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機 (1/4Gサンドグラインダーミル: アイメックス (株) 製) にて25時間分散し、顔料-1分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径0.21 $\mu$ mであった。

【0149】《SBRラテックス液の調製》Tg = 23℃のSBRラテックスは以下により調製した。重合開始剤

として過硫酸アンモニウム、乳化剤としてアニオン界面活性剤を使用し、スチレン70.5質量部、ブタジエン26.5質量部およびアクリル酸3質量部を乳化重合させた後、80℃で8時間エージングを行った。その後40℃まで冷却し、アンモニア水によりpH7.0とし、さらに三洋化成(株)製サンデットBLを0.22%になるように添加した。次に5%水酸化ナトリウム水溶液を添加しpH8.3とし、さらにアンモニア水によりpH8.4になるように調整した。このとき使用したNa<sup>+</sup>イオンとNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンのモル比は1:2.3であった。さらに、この液1kg対してベンゾイソチアゾリンノンナトリウム塩7%水溶液を0.15ml添加しSBRラテックス液を調製した。

【0150】(SBRラテックス:-St(70.5)-Bu(26.5)-AA(3)-のラテックス) Tg23℃

平均粒径0.1μm、濃度43質量%、25℃相対湿度60%における平衡含水率0.6質量%、イオン伝導度4.2mS/cm(イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計CM-30S使用し、ラテックス原液(43質量%)を25℃にて測定)、pH8.4

Tgの異なるSBRラテックスはスチレン、ブタジエンの比率を適宜変更し、同様の方法により調製した。

【0151】《乳剤層(感光性層)塗布液-1の調製》  
上記で得た脂肪酸銀分散物1000g、水125ml、還元剤-1分散物113g、還元剤-2分散物91g、一般式(II)あるいは(III)化合物の分散物(種類と量は表1に記載)、顔料-1分散物27g、有機ポリハロゲン化合物-1分散物82g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物40g、フタラジン化合物-1溶液173g、SBRラテックス(Tg:20.5℃)液1082g、メルカプト化合物-1水溶液9gを順次添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤Aを158g添加してよく混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃(No.1ローター、60rpm)で40[mPa・s]であった。レオメトリックスファーフーイスト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ1500、220、70、40、20[mPa・s]であった。

【0152】《乳剤層(感光性層)塗布液-2の調製》  
上記で得た脂肪酸銀分散物1000g、水104ml、顔料-1分散物30g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物21g、有機ポリハロゲン化合物-3分散物69g、フタラジン化合物-1溶液173g、SBRラテックス(Tg:23℃)液1082g、還元剤錯体-3分散物258g、一般式(II)あるいは(III)化合物の分散物(種類と量は表1に記載)、メルカプト化合物-1溶液9gを順次添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤A110gを添加しよく混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

【0153】《乳剤層(感光性層)塗布液-3の調製》

上記で得た脂肪酸銀分散物1000g、水95ml、還元剤-4分散物73、還元剤-5分散物68g、一般式(II)あるいは(III)化合物の分散物(種類と量は表1に記載)、現像促進剤-1分散物3.1g、顔料-1分散物30g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物21g、有機ポリハロゲン化合物-3分散物69g、フタラジン化合物-1溶液173g、SBRコアシェル型ラテックス(コアTg:20℃/シェルTg:30℃=70/30質量比)液1082g、水素結合性化合物-2分散物124g、メルカプト化合物-1溶液9gを順次添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤Aを110g添加しよく混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

【0154】《乳剤面中間層塗布液の調製》ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の10質量%水溶液772g、顔料の20質量%分散物5.3g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合質量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液226gにエアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を2ml、フタル酸二アンモニウム塩の20質量%水溶液を10.5ml、総量880gになるように水を加え、pHが7.5になるようにNaOHで調整して中間層塗布液とし、10ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で21[mPa・s]であった。

【0155】《乳剤面保護層第1層塗布液の調製》イナートゼラチン64gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合質量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液80g、フタル酸の10質量%メタノール溶液を23ml、4-メチルフタル酸の10質量%水溶液23ml、0.5mol/L濃度の硫酸を28ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を5ml、フェノキシエタノール0.5g、ベンゾイソチアゾリン0.1gを加え、総量750gになるように水を加えて塗布液とし、4質量%のクロムみょうばん26mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを18.6ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で17[mPa・s]であった。

【0156】《乳剤面保護層第2層塗布液の調製》イナートゼラチン80gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合質量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液102g、フッ素系界面活性剤(F-1:N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩)の5質量%溶液を3.2ml、フッ素系界面活性剤(F-2:ポリエチレングリコールモノ(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル)エーテル[エチレンオキシド平均重合度=1

5) の2質量%水溶液を32ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%溶液を23ml、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ )4g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径 $4.5\mu\text{m}$ )21g、4-メチルフタル酸1.6g、フタル酸4.8g、 $0.5\text{mol/L}$ 濃度の硫酸44ml、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量650gとなるよう水を添加して、4質量%のクロムみょうばんと0.67質量%のフタル酸を含有する水溶液445mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、 $8.3\text{ml/m}^2$ になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計 $40^\circ\text{C}$  (No.1ローター、 $60\text{rpm}$ )で $9[\text{mPa}\cdot\text{s}]$ であった。

【0157】《熱現像感光材料-1の作製》上記下塗り

|                           |           |
|---------------------------|-----------|
| ベヘン酸銀                     | 6.19      |
| 還元剤-1                     | 0.67      |
| 還元剤-2                     | 0.54      |
| 一般式(II)あるいは(III)の化合物      | 種類と量は表1記載 |
| 顔料(C. I. Pigment Blue 60) | 0.032     |
| ポリハロゲン化合物-1               | 0.46      |
| ポリハロゲン化合物-2               | 0.25      |
| フタラジン化合物-1                | 0.21      |
| SBRラテックス                  | 11.1      |
| メルカプト化合物-1                | 0.002     |
| ハロゲン化銀(Agとして)             | 0.145     |

【0159】塗布乾燥条件は以下のとおりである。塗布はスピード160mm/minで行い、コーティングダイ先端と支持体との間隙を $0.10\sim 0.30\text{mm}$ とし、減圧室の圧力を大気圧に対して $196\sim 882\text{Pa}$ 低く設定した。支持体は塗布前にイオン風にて除電した。引き続きチリングゾーンにて、乾球温度 $10\sim 20^\circ\text{C}$ の風にて塗布液を冷却した後、無接触型搬送して、つまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度 $23\sim 45^\circ\text{C}$ 、湿球温度 $15\sim 21^\circ\text{C}$ の乾燥風で乾燥させた。乾燥後、 $25^\circ\text{C}$ で相対湿度 $40\sim 60\%$ で調湿した後、膜面を $70\sim 90^\circ\text{C}$ になるように加熱した。加熱後、膜面を $25^\circ\text{C}$ まで冷却した。作製された熱現像感光材料のマット度はベ

|                           |           |
|---------------------------|-----------|
| ベヘン酸銀                     | 6.19      |
| 顔料(C. I. Pigment Blue 60) | 0.036     |
| ポリハロゲン化合物-2               | 0.13      |
| ポリハロゲン化合物-3               | 0.41      |
| フタラジン化合物-1                | 0.21      |
| SBRラテックス                  | 11.1      |
| 還元剤錯体-3                   | 1.54      |
| 一般式(II)あるいは(III)の化合物      | 種類と量は表1記載 |
| メルカプト化合物-1                | 0.002     |
| ハロゲン化銀(Agとして)             | 0.10      |

【0162】《熱現像感光材料-3の作製》熱現像感光材料-1に対して、乳剤層塗布液-1を乳剤層塗布液-3に変更し、さらにハレーション防止層から黄色染料化合物15を除いた。また、保護層第二層およびバック面保護層のフッ素系界面活性剤F-1、F-2、F-3お

支持体のバック面側に、ハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の固形分塗布量が $0.04\text{g/m}^2$ となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が $1.7\text{g/m}^2$ となるように同時重層塗布し、乾燥し、バック層を作製した。バック面と反対の面に下塗り面から乳剤層、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作製した。このとき、乳剤層と中間層は $31^\circ\text{C}$ に、保護層第一層は $36^\circ\text{C}$ に、保護層第二層は $37^\circ\text{C}$ に温度調整した。乳剤層の各化合物の塗布量( $\text{g/m}^2$ )は以下の通りである。

【0158】

|           |
|-----------|
| 6.19      |
| 0.67      |
| 0.54      |
| 種類と量は表1記載 |
| 0.032     |
| 0.46      |
| 0.25      |
| 0.21      |
| 11.1      |
| 0.002     |
| 0.145     |

ック平滑度で感光性層面側が550秒、バック面が130秒であった。また、感光性層面側の膜面のpHを測定したところ6.0であった。

【0160】《熱現像感光材料-2の作製》熱現像感光材料-1に対して、乳剤層塗布液-1を乳剤層塗布液-2に変更し、さらにハレーション防止層から黄色染料化合物15を除いた以外は熱現像感光材料-1と同様にして熱現像感光材料-2を作製した。このときの乳剤層の各化合物の塗布量( $\text{g/m}^2$ )は以下の通りである。

【0161】

|           |
|-----------|
| 6.19      |
| 0.036     |
| 0.13      |
| 0.41      |
| 0.21      |
| 11.1      |
| 1.54      |
| 種類と量は表1記載 |
| 0.002     |
| 0.10      |

よびF-4をそれぞれ同質量のF-5、F-6、F-7およびF-8に変更した。その他は熱現像感光材料-1と同様にして熱現像感光材料-3を作製した。このときの乳剤層の各化合物の塗布量( $\text{g/m}^2$ )は以下の通りである。

【0163】

|                             |           |
|-----------------------------|-----------|
| ベヘン酸銀                       | 5.57      |
| 顔料 (C. I. Pigment Blue 60)  | 0.032     |
| 還元剤-4                       | 0.40      |
| 還元剤-5                       | 0.36      |
| 一般式 (I I) あるいは (I I I) の化合物 | 種類と量は表1記載 |
| 現像促進剤-1                     | 0.017     |
| ポリハロゲン化合物-2                 | 0.12      |
| ポリハロゲン化合物-3                 | 0.37      |
| フタラジン化合物-1                  | 0.19      |
| SBRラテックス                    | 10.0      |
| 水素結合性化合物-2                  | 0.59      |
| メルカプト化合物-1                  | 0.002     |
| ハロゲン化銀 (Agとして)              | 0.09      |

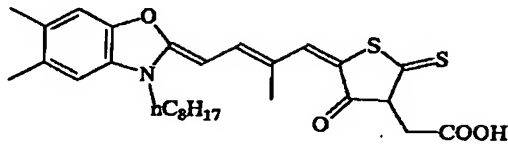
【0164】上記の還元剤1～5は一般式 (I) の化合物に含まれ、感光材料中に2種の還元剤が含まれている場合は、一般式 (I) の化合物の添加量は、2種を合計した量になる。以下に本発明の実施例で用いた化合物の化

学構造を示す。

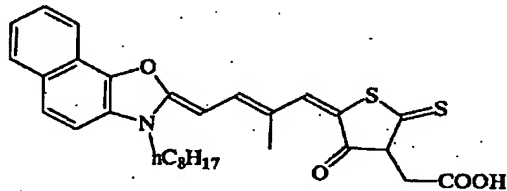
【0165】

【化21】

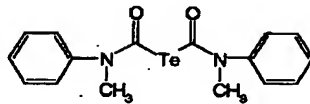
分光増感色素A



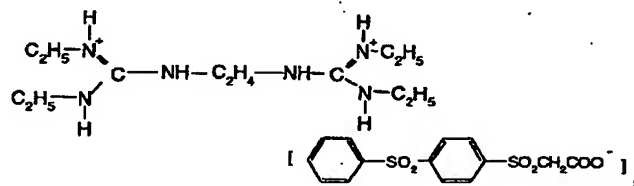
分光増感色素B



テルル増感剤C



塩基プレカーサー化合物11



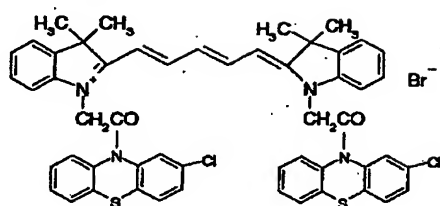
【 0 1 6 6 】

【 0 1 6 7 】

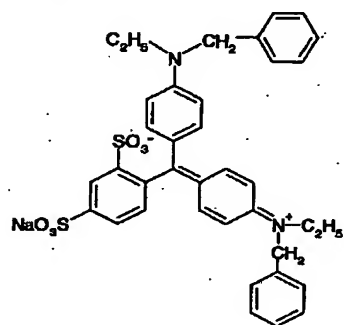
【 化 2 2 】

【 化 2 3 】

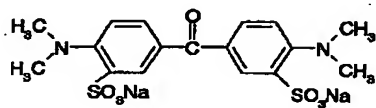
シアニン染料化合物 1 3

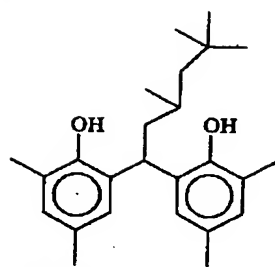


青色染料化合物 1 4

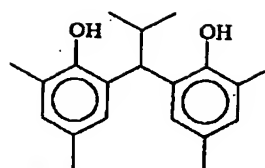


黄色染料化合物 1 5

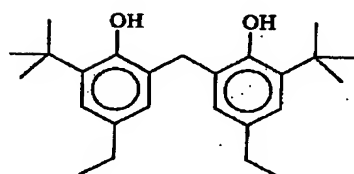




(還元剤-1)

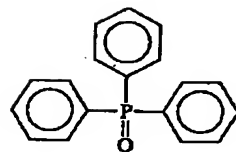


(還元剤-2)

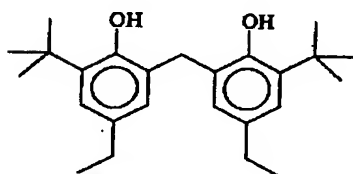


(還元剤錯体-3)

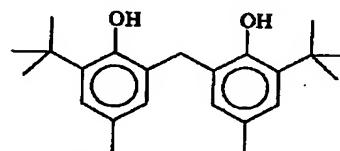
と



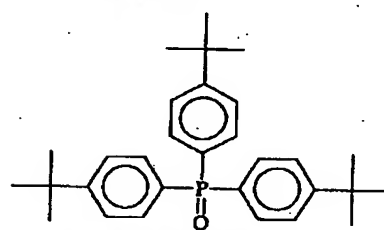
の 1 : 1 錯体



(還元剤-4)

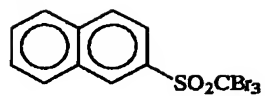


(還元剤-5)



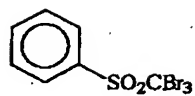
(水素結合性化合物-2)

75

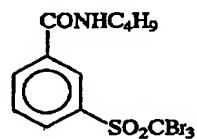


(ポリハロゲン化合物-1)

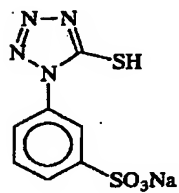
76



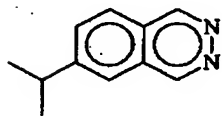
(ポリハロゲン化合物-2)



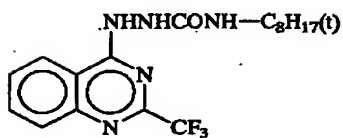
(ポリハロゲン化合物-3)



(メルカプト化合物-1)



(フタラジン化合物-1)



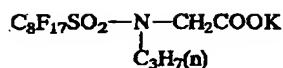
(現像促進剤-1)

【0169】

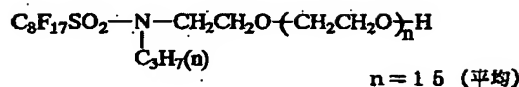
【化25】



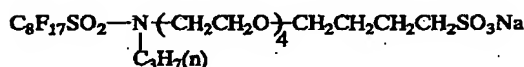
77  
(F-1)



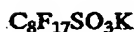
(F-2)



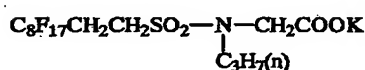
(F-3)



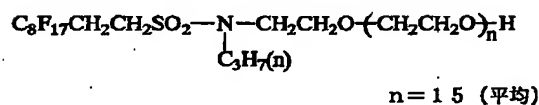
(F-4)



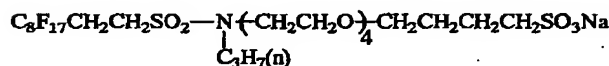
(F-5)



(F-6)



(F-7)



(F-8)



【0170】(写真性能の評価)富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DPL (最大60mW(IIIB)出力の660nm半導体レーザー搭載)にて写真材料を露光した。露光後は、FM-DPLの熱現像部ユニットを改造して熱現像(112℃-119℃-121℃-121℃に設定した4枚のパネルヒータで合計24秒=標準現像時間は24秒)した。得られた画像の評価を濃度計により行った。この改造した熱現像機は現像時間を可変にすることができる。感度はDminより1.0高い濃度を与える露光量の比の逆数で評価し、表1で実験番号1サンプルのフレッシュ性能の感度を100として相対値で表した。数値が大きいほうが高感である。実用的観点からは95から105の範囲であることが必要である。熱現像感光材料-3に属するサンプルは、熱現像時=14秒を標準現像時間として評価した。

【0171】(現進性)標準現像時間に対して75%の現像時間で処理し、標準現像時間と75%現像時間の相

対感度差で評価し、数値が大きいと現進幅は狭く、現進性として優れている。

(画像色調評価)形成された画像の色調評価は官能評価で行った。最も好ましい色調は純黒調であり、これを0点とした。マゼンタ味が最も強くなる場合を-3点とし、純黒調からマゼンタ味が強くなるにつれて-1、-2、-3点とした。反対にイエロー味が最も強い場合を+3点とし、純黒調からイエロー味が強くなるにつれて+1、+2、+3点とし、実用的には-1、0、+1点の範囲にあることが必要である。

【0172】上記した評価について得られた結果を表1に示す。表1の結果から本発明の熱現像感光材料は、写真性能、色調、及び現進性について比較例よりも優れていることが分かる。

【0173】

【表1】

表1

| 実験<br>番号 | 熱現像材<br>料<br>番号 | 一般式(I)の化合物<br>= $\alpha$ |                        | 一般式(II)あるいは<br>(III)の化合物<br>= $\beta$ |                        | B/ $\alpha$ の<br>モル比 | 熱現像時<br>間<br>(秒) | フレッシュ性能 |     | 色調 | 現像性<br>(感度差) | 備考  |
|----------|-----------------|--------------------------|------------------------|---------------------------------------|------------------------|----------------------|------------------|---------|-----|----|--------------|-----|
|          |                 | 種類                       | 量(mol/m <sup>2</sup> ) | 種類                                    | 量(mol/m <sup>2</sup> ) |                      |                  | カブリ     | 感度  |    |              |     |
| 1        | 1               | 還元剤-12                   | $3.6 \times 10^{-3}$   | II-3                                  | $4.5 \times 10^{-3}$   | 0.012                | 24               | 0.15    | 100 | 0  | 7            | 本発明 |
| 2        | 1               | 還元剤-12                   | $3.6 \times 10^{-3}$   | -                                     | -                      | -                    | 24               | 0.15    | 95  | -2 | 10           | 比較例 |
| 3        | 1               | 還元剤-12                   | $3.6 \times 10^{-3}$   | II-3                                  | $9 \times 10^{-3}$     | 0.024                | 24               | 0.15    | 103 | +1 | 5            | 本発明 |
| 4        | 2               | 還元剤-3                    | $2.4 \times 10^{-3}$   | -                                     | -                      | -                    | 24               | 0.15    | 96  | -2 | 11           | 比較例 |
| 5        | 2               | 還元剤-3                    | $2.4 \times 10^{-3}$   | II-3                                  | $4.5 \times 10^{-3}$   | 0.019                | 24               | 0.15    | 99  | 0  | 7            | 本発明 |
| 6        | 2               | 還元剤-3                    | $2.4 \times 10^{-3}$   | II-3                                  | $9 \times 10^{-3}$     | 0.038                | 24               | 0.15    | 102 | +1 | 6            | 本発明 |
| 7        | 2               | 還元剤-3                    | $2.4 \times 10^{-3}$   | II-35                                 | $4.5 \times 10^{-3}$   | 0.019                | 24               | 0.15    | 100 | 0  | 7            | 本発明 |
| 8        | 3               | 還元剤-4.5                  | $2.4 \times 10^{-3}$   | II-3                                  | $4.5 \times 10^{-3}$   | 0.019                | 14               | 0.15    | 100 | -1 | 7            | 本発明 |
| 9        | 3               | 還元剤-4.5                  | $2.4 \times 10^{-3}$   | -                                     | -                      | -                    | 14               | 0.15    | 98  | -3 | 13           | 比較例 |
| 10       | 3               | 還元剤-4.5                  | $2.4 \times 10^{-3}$   | II-3                                  | $9 \times 10^{-3}$     | 0.038                | 14               | 0.15    | 102 | 0  | 5            | 本発明 |
| 11       | 3               | 還元剤-4.5                  | $2.4 \times 10^{-3}$   | II-3                                  | $2.4 \times 10^{-3}$   | 0.100                | 14               | 0.15    | 98  | +1 | 4            | 本発明 |
| 12       | 3               | 還元剤-4.5                  | $2.4 \times 10^{-3}$   | II-35                                 | $9 \times 10^{-3}$     | 0.038                | 14               | 0.15    | 99  | -1 | 6            | 本発明 |
| 13       | 3               | 還元剤-4.5                  | $2.4 \times 10^{-3}$   | II-35                                 | $2 \times 10^{-3}$     | 0.083                | 14               | 0.15    | 101 | 0  | 5            | 本発明 |
| 14       | 3               | 還元剤-4.5                  | $2.4 \times 10^{-3}$   | II-35                                 | $4.8 \times 10^{-3}$   | 0.200                | 14               | 0.15    | 103 | +1 | 4            | 本発明 |
| 15       | 3               | 還元剤-4.5                  | $2.4 \times 10^{-3}$   | II-35                                 | $6 \times 10^{-3}$     | 0.250                | 14               | 0.15    | 106 | +2 | 4            | 比較例 |
| 16       | 3               | 還元剤-4.5                  | $2.4 \times 10^{-3}$   | II-36                                 | $2 \times 10^{-3}$     | 0.083                | 14               | 0.15    | 100 | 0  | 8            | 本発明 |
| 17       | 3               | 還元剤-4.5                  | $2.4 \times 10^{-3}$   | II-37                                 | $2 \times 10^{-3}$     | 0.083                | 14               | 0.15    | 100 | 0  | 5            | 本発明 |
| 18       | 3               | 還元剤-4.5                  | $2.4 \times 10^{-3}$   | II-40                                 | $2 \times 10^{-3}$     | 0.083                | 14               | 0.15    | 100 | 0  | 6            | 本発明 |

## 【0174】実施例2

実施例1の表1の実験番号1～18のサンプルにおいて、乳剤層に添加した一般式(II)あるいは(III)の化合物を、乳剤層には添加せず、中間層に実施例1と同塗布量になるように添加して熱現像感光材料（実施例2の（1）の感光材料と称する）を作製した。また、実施例1の表1の実験番号1～18のサンプルにおいて、乳剤層に添加した一般式(II)あるいは(III)の化合物を、乳剤層には添加せず、保護層第一層に実施例1の2倍塗布量になるように添加して熱現像感光材料（実施例2の

（2）の感光材料と称する）を作製した。実施例2の

（1）と（2）の熱現像感光材料を実施例1と同様の評価を行った所、実施例1と同様の効果が得られた。

## 【0175】

【発明の効果】本発明の構成によって画像色調の良い画像を与えることができ、現像性の良い感光材料を提供することができる。本発明の効果は現像時間の短い所で顕著に発現し、本発明の構成によって画像色調が良い画像を迅速処理系でも提供することができる。